



КАТАЛИЗ. ХИМИЯ И МЕХАНИЗМ

Глава 8 МЕХАНИЗМЫ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ЦЕОЛИТАХ

М. Л. Пуцма

Corporate Research Laboratory, Union Carbide Corp., Tarrytown, N. Y. 10591

Книга посвящена исследованию цеолитов физико-химическими методами и применению их в качестве катализаторов многих важнейших процессов, в том числе в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. Об актуальности проблемы свидетельствует успех книги Д. Брека «Цеолитовые молекулярные сита» (М., Мир, 1976). Редактор и автор одной из глав настоящей коллективной монографии Дж. Рабо внес большой вклад в разработку цеолитовых катализаторов и развитие теоретических представлений о природе каталитического действия цеолитов.

В русском издании книга выходит в 2-х томах. Второй том монографии посвящен катализу на цеолитах.

Предназначена для широкого круга исследователей и инженерно-технических работников.

Редакция литературы по химии

2603040000

X 20503-468 93-79
041(01)-80

Copyright © 1976 American Chemical Society
© Перевод на русский язык, «Мир», 1980

Высокая каталитическая активность, регулярная структура и способность к ионному обмену делают цеолиты уникальными объектами для изучения гетерогенного катализа. После переведения в соответствующие формы путем ионного обмена эти кристаллические алюмосиликаты по своей активности и селективности становятся значительно более эффективными катализаторами, чем аморфные алюмосиликаты [1], хотя такую закономерность и нельзя распространять на все реакции [2]. Цеолиты являются кристаллическими веществами с развитой пористостью, поэтому их внутренняя поверхность определяется системой пор, которая регулярно повторяется в трехмерном пространстве. В этом отношении цеолиты выгодно отличаются от большинства других гетерогенных катализаторов, в том числе и кристаллических, где активные центры расположены главным образом на внешних гранях или в дефектных узлах решетки. Таким образом, данные, полученные рентгеноструктурным анализом или каким-либо спектроскопическим методом, в принципе можно использовать для определения структурных особенностей каталитически активных центров. (В действительности, однако, такие попытки успехом не увенчались [3], потому что методы рентгеновского анализа оказались слишком малочувствительными, чтобы можно было выявить локализацию активных центров.) Разнообразие каталитических свойств цеолитов объясняется прежде всего тем, что существует несколько различных типов кристаллических каркасов и что методами регулируемого ионного обмена структурные особенности каркасов можно модифицировать. Для выяснения механизмов реакций особое значение имеет тот факт, что изменение структуры цеолитов непосредственно отражается на каталитических свойствах.

Цель работы. В промышленных процессах нефтехимии и нефтепереработки цеолиты нашли широкое применение, главным образом, в качестве катализаторов реакций превращения углеводородов. В данной главе мы попытаемся систематизировать материал о каталитических превращениях углеводородов, классифицировать его по основ-

ным каталитическим реакциям и рассмотреть механизмы таких реакций.

Хотя каталитическая активность цеолитов была открыта всего 20 лет назад [4, 5], публикации на эту тему очень многочисленны. К счастью, многие работы уже обобщены в ряде обзоров [3, 6—19], а из числа работ, опубликованных до 1973 г., мы остановимся только на тех, где либо рассматриваются механизмы каталитических реакций, либо содержатся данные, по которым можно судить о механизмах. В некоторых случаях мы сочли целесообразным дополнить выводы или предположения авторов своими собственными представлениями, хотя в определенной степени они могли оказаться произвольными.

Принцип отбора материала. Чтобы достаточно четко представить себе механизм превращения углеводородов на определенном цеолите, необходимо установить: 1) структуру активного центра цеолита, 2) структуру всех адсорбированных промежуточных органических соединений и структуру переходного состояния для всех соединений — от реагентов до конечных продуктов, а также выяснить 3) характер взаимодействий между исходными реагентами, промежуточными соединениями и продуктами реакций с цеолитами в процессе диффузии, адсорбции, десорбции, в ходе химических превращений активных центров. Для выяснения механизма необходимо располагать всевозможными данными по кинетике, термодинамике и энергетике всех этих систем. В действительности же исходные экспериментальные данные и методы их обработки пока еще весьма несовершенны, и поэтому даже принятые в настоящее время механизмы, как правило, трудно признать полностью обоснованными и тем более окончательными, чаще всего это лишь наиболее приемлемое объяснение пути протекания реакции, которое дается на основе имеющихся данных и определенных сопоставлений. По мере появления новых экспериментальных результатов или по мере разработки новых методов их интерпретации существующие механизмы уточняются и исправляются.

Часто какая-либо одна каталитическая реакция на цеолитах исследуется различными методами, и в каждом случае предлагается свой особый механизм, который, по сути дела, отражает лишь одну сторону явления. Так, если изучается взаимосвязь между каталитическими свойствами и структурными особенностями цеолитов в различных ионообменных формах, то обычно в предлагаемом механизме основное внимание уделяется строению активного центра на поверхности цеолита. А если исследуется влияние на каталитическую активность строения исходного углеводорода, то в предлагаемом механизме описываются главным образом те промежуточные органические соединения, которые образуются в ходе реакции. Наконец, в механизме, основанном на детальном кинетическом исследовании, обычно в основном речь идет о взаимосвязи диффузион-

ных и адсорбционных явлений с химическими превращениями. В качестве примера можно привести такие распространенные утверждения: «бренстедовская кислотность с $H_0 < -8$, связанная с гидроксильными группами при 3650 см^{-1} »; «электрофильное замещение вторичным карбониевым ионом в ароматических соединениях» и «лимитирующей стадией является десорбция продуктов из устьев пор». Все эти высказывания могут относиться к одной и той же реакции алкилирования и лишь уточнять различные стороны единого механизма.

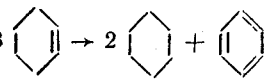
При выборе формы изложения фактического материала трудно найти какой-либо единый подход. В опубликованном ранее обзоре [14] основной упор был сделан на истории изменения представлений о природе активных центров, в данной же главе мы попытаемся осветить следующие четыре момента. Прежде всего мы рассмотрим различные типы реакционноспособных промежуточных соединений в наиболее характерных превращениях углеводородов и приведем данные по поведению этих промежуточных соединений в модельных гомогенных системах. Далее мы обсудим вопрос о природе активных центров, и с этой целью обсудим предположения, сделанные при изучении структуры цеолитов, после чего дадим краткую характеристику кинетики и возможной роли динамических факторов в диффузии и адсорбции. В заключение мы вновь вернемся к основным группам реакций и рассмотрим те промежуточные органические соединения и способы их превращения, которые могли бы считаться наиболее вероятными для этих реакций. Помимо этого, мы кратко охарактеризуем экспериментальные методы, применяемые для выявления конкретных механизмов.

Реакции и промежуточные соединения

Типы реакций. В присутствии цеолитов протекают каталитические превращения следующих классов углеводородов: олефинов, алкилароматических соединений, парафинов и их смесей. Среди реакций олефинов можно выделить: 1) перемещение двойной связи и конфигурационную изомеризацию (бутен-1 \rightarrow *цис*- и *транс*-бутен-2); 2) скелетную изомеризацию (бутен-1 \rightarrow изобутен); 3) конденсацию с образованием смесей димеров и теломеров [реакция (1) в табл. 8-1]; 4) реакции перераспределения водорода с образованием парафинов и полиненасыщенных продуктов, в том числе ароматических углеводородов [реакции (2) и (3)], и 5) крекинг с образованием смесей более мелких молекул [реакции, обратные (1)]. Соотношение между этими превращениями зависит от условий реакции (температуры, давления и т. д.), строения молекулы олефина и структуры цеолита. Для алкилароматических соединений характерны следующие превращения: 1) структурная изомеризация (*о*-ксилол \rightarrow *м*- и *п*-ксилол);

Таблица 8-1

Константы равновесия некоторых реакций углеводородов [20]

Реакция	Температура, К				
	400	500	600	700	800
1. $3\text{CH}_2=\text{CH}_2 \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	11,7	6,5	3,0	0,6	-1,2
2. $3\text{CH}_2=\text{CHC}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2$	0,9	0,5	0,3	0,1	0,0
3. 	15,7	11,8	9,1	7,2	5,8
4. $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	7,1	4,3	2,5	1,2	0,3
5. $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3 + \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_5$	5,3	2,7	1,0	-0,2	-1,1
6. $2\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{CH}_2\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	9,8	5,0	1,7	-0,5	-2,2
7. $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3 + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	3,2	1,0	-0,4	-1,4	-2,2
8. $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_3 + (\text{CH}_3)_3\text{CH} \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	2,5	0,1	-1,4	-2,5	-3,2

2) переалкилирование (ксилолы \rightarrow толуол и триметилбензолы) и 3) дезалкилирование [реакции, обратные (4) и (5)]. Парафины подвергаются в основном 1) скелетной изомеризации и 2) крекингу [реакции, обратные (6), (7) и (8)].

Взаимодействие между олефинами и ароматическими соединениями может привести к алкилированию ароматического кольца [реакции (4) и (5)]. Алкилировать олефинами можно также и некоторые парафины. Термодинамические константы равновесия [20], приведенные для некоторых модельных реакций в табл. 8-1, показывают, что преимущественное направление многих превращений зависит от температуры.

Так, реакции крекинга обычно эндотермичны, но при высоких температурах направление разрыва связей зависит от выигрыша в энтропии.

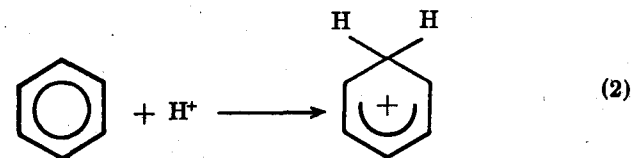
Большинство этих реакций сходно с происходящими в присутствии сильных кислот гомогенными каталитическими превращениями. Реакции последнего типа, как твердо установлено, обязательно включают стадию образования иона карбония. Поэтому предполагается, что в реакциях, протекающих на цеолитах, которые также обладают кислотными свойствами, ион карбония также, как правило, участвует. Значительно реже состав продуктов реакций на цеолитах соответствует термическим свободно-радикальным процессам. Исходя из результатов анализа продуктов крекинга, полученных на гетерогенных цеолитных катализаторах, авторы работ [21, 22] разделили эти реакции на две группы: реакции с участием иона карбония

и свободно-радикальные. Сопоставление экспериментальных данных с составом продукта, который можно ожидать, если исходить из свободно-радикальной или карбониево-ионной модели, до сих пор сохранило свое значение при исследовании механизмов, тем более что наши знания о свойствах и реакционной способности соответствующих промежуточных соединений значительно расширились. Чтобы легче было понять, как ионы карбония или свободные радикалы могут образоваться на поверхности цеолитов и участвовать в дальнейших реакциях, коротко остановимся на их свойствах, установленных методами физической органической химии.

Для процессов превращения углеводородов на цеолитах образование таких промежуточных соединений, как карбанионы, или карбены, вероятно, не характерно, хотя они могут возникать в тех реакциях, где участвуют органические молекулы, содержащие гетероатомы.

Поведение модельных ионов карбония [23–25]. Карбониевые ионы представляют собой тригональные плоские катионы с положительным зарядом, центрированным на атоме углерода. Мы будем придерживаться такого определения, ставшего уже традиционным, хотя в последнее время катионы R_3C^+ чаще называют ионом карбеня, а термин ион карбония применяют для обозначения группировок R_5C^+ .

Простейшие реакции. Чаще всего ион карбония образуется в результате гетеролитического разрыва связи $\text{C}-\text{X}$ (где X — электроотрицательная группа) и протонирования ненасыщенной связи брэнстедовским кислотным центром. Протеканию обеих реакций благоприятствуют полярные растворители с большой ионизирующей способностью. Для многих углеводородов реакции протонирования (1) и (2) хорошо известны.



Под действием таких сильных брэнстедовских кислот, как $\text{FSO}_3\text{H}-\text{SbF}_5$ [26] или льюисовых кислот типа SbF_5 [27], ионы карбония могут образовать даже парафиновые углеводороды. Не решен еще вопрос о том, включает ли эта реакция атаку на углерод, приводящую к образованию группировок, аналогичных CH_5^+ [26], и последующую потерю молекулярного водорода, или же атаке подвергается водород [27, 28], а реакция протекает через перенос гидрид-иона или возможен другой механизм [29].

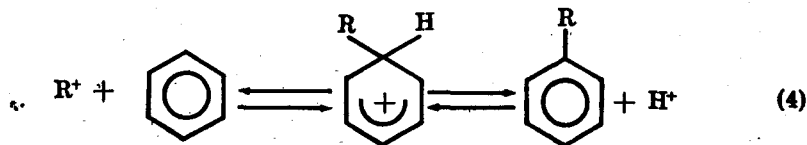
Ионы карбония легко подвергаются 1,2-сдвигам водорода, алкиль-

ных или арильных групп, которые ведут к миграции двойной связи, перемещению заместителей и различным структурным перегруппировкам. Такие превращения играют важную роль в реакциях, рассматриваемых к этой главе.

Присоединение карбониевого иона к олефинам является иницирующей стадией катионной полимеризации. Реакция

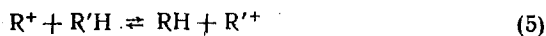


экзотермична, и если стабильность исходных и конечных ионов карбония сравнима, то ее тепловой эффект составляет около 25 ккал/моль; в противном случае величину ΔH можно оценить, сравнивая влияние алкильных заместителей на стабильность карбониевых ионов. Однако повышение температуры способствует протеканию реакции (3) в обратном направлении, поскольку в прямом направлении процесс развивается с уменьшением объема, т. е. $\Delta S < 0$. На реакции, обратной реакции (3), основан крекинг олефинов и парафинов: при 300–500°С происходит расщепление молекулы по β -связи. Присоединение карбоний-иона к ароматическому кольцу может привести к образованию циклогексациденильных (бензениониевых) ионов, которое можно рассматривать как промежуточную стадию реакций электрофильного замещения [реакция (4)]:



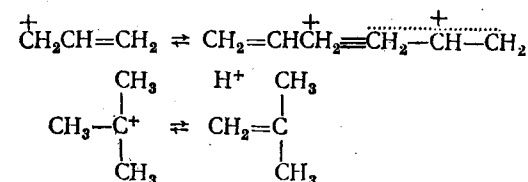
Эта реакция также обратима; при низкой температуре протекает алкилирование ароматических соединений олефинами, а при высокой — деалкилирование.

Если карбониевый ион недостаточно стабилен, он может в результате межмолекулярного переноса гидрид-иона образовать новый, более стабильный ион карбония [реакция (5)]. Переносом гидрид-ионов можно объяснить многие реакции перераспределения водо-

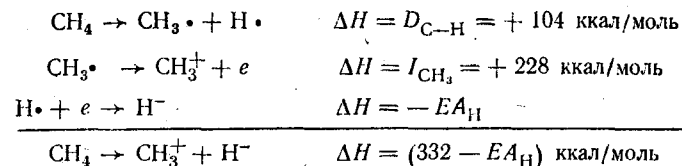


рода, характерные для цеолитов. Распад ионов карбония обычно происходит вследствие захвата нуклеофильной группы и депротонизации с образованием ненасыщенных соединений.

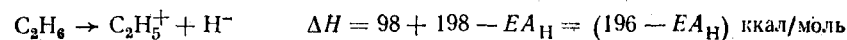
Энергетика образования карбониевых ионов. Чтобы представить себе, насколько различна стабильность карбониевых ионов, достаточно сравнить между собой метил-ион и сильно делокализованный трифенилметил-ион. Устойчивость карбониевых ионов повышается в результате делокализации на соседних π -связях, как, например, в аллил- или бензил-ионах, либо благодаря гиперконъюгации с соседними σ -связями, как, например, у *трет*-бутил-катиона.



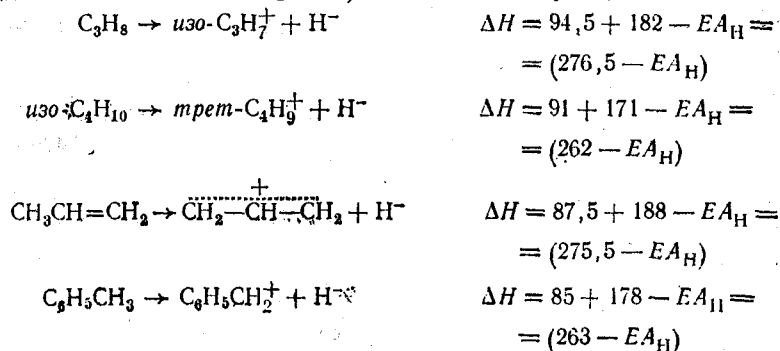
Используя известные данные по энергиям разрыва связей [30] и ионизационным потенциалам радикалов [31], мы можем на примере метана сравнить стабильность различных ионов карбония:



EA_{H} — сродство к электрону атома водорода. Аналогичный расчет для этана дает



Разность в 36 ккал/моль показывает, что этил-катион более устойчив, чем метил-катион, если оценивать стабильность ионов в газовой среде по отношению к соответствующим исходным углеводородам. Подобным же образом, исходя из следующих соотношений:



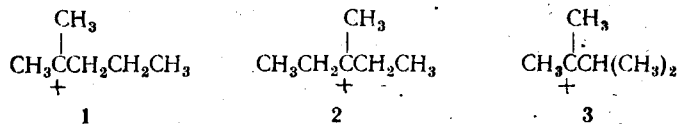
можно найти, что разность энтальпий для первичного и вторичного карбониевых ионов в газовой среде составляет 19,5 ккал/моль, для вторичных и третичных ионов эта разность равна 14,5 ккал/моль, а для первичных и аллил(бензил)-катионов — 20,5 (33) ккал/моль. Можно ожидать, что приведенные разности несколько уменьшатся в очень полярных сольватирующих средах благодаря тому, что менее устойчивые ионы будут значительно сильнее испытывать стабилизирующее действие растворителей, чем более устойчивые катионы, однако, как будет показано ниже, относительная стабильность при

этом изменится мало. Таким образом, следует предположить, что алкил-катионы стремятся перегруппироваться в третичные соединения или соединения с сопряженными связями. Кроме того, можно допустить, что образование метил-катионов, как и других первичных катионов, очень невыгодно при превращениях карбониевых ионов. По-видимому, если бы различия в энергетике образования отдельных ионов карбония стали бы понятны всем исследователям, то вряд ли кто-либо стал бы отрицать карбониево-ионный механизм для модельных реакций крекинга на цеолитных катализаторах.

Способы перегруппировок карбониевых ионов. Эффективным методом выяснения динамики превращения простых карбониевых ионов явилось изучение их образования в стехиометрических количествах под влиянием так называемых суперкислот типа $\text{FSO}_3\text{H} - \text{SbF}_5$ [32] или $\text{HF} - \text{SbF}_5$ [33] часто в среде SO_2 или SO_2FCl . Такие кислоты отличаются высокой брэнстедовской кислотностью и незначительной нуклеофильностью, что позволило изучить структуру и подвижность карбониевых ионов спектроскопическими методами, в частности методом ЯМР ^1H и ^{13}C . В качестве предшественников использовали легко ионизируемые алкилгалогениды, спирты, которые образуют ионы карбония после протонирования (например, полиарилкарбинолы под действием серной кислоты), склонные к протонированию олефины и даже парафины [26, 27, 32]. Протонирование олефинов с образованием карбониевых ионов в таких условиях не сопровождается полимеризацией или перераспределением водорода, как при проведении реакции в менее кислой среде (в концентрированной серной кислоте или на цеолитах), поскольку содержание непротонированных олефинов, способных к взаимодействию с ионами карбония, очень мало.

Анализ динамических ЯМР-спектров, проведенный Сандерсом [34–36], Брауэром [33] и Ола [32, 37], позволяет сделать следующие выводы о поведении ионов карбония в суперкислотах:

1) Природа алкильного заместителя мало влияет на стабильность катионов определенного структурного типа (третичных, вторичных и т. д.). Например, в равновесной смеси *трет*-гексил-катионов в

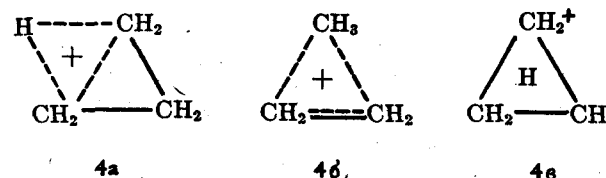


$\text{HF} - \text{SbF}_5$ при -20°C содержится 32% 1, 38% 2 и 30% 3; причем равновесие достигается за несколько секунд в результате быстрых взаимных перегруппировок.

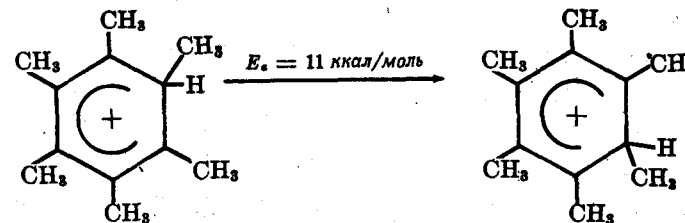
2) При сравнении структур различного типа выяснилось, что разница в энтальпии между вторичным и третичным катионами составляет 11–15 ккал/моль [34], т. е. она незначительно меньше, чем ΔH для газообразных ионов, хотя различия в среде значительны.

Различие между вторичными и третичными производными может быть несколько большим [35].

3) В отсутствие серьезных стерических затруднений такая неклассическая частица, как протонированный циклопропан, может быть более стабильной, чем соответствующий исходный углеводород. Здесь мы не касаемся вопроса, какая из структур — 4а или 4б — является более стабильной [38, 39], и допускаем, что обе структуры находятся в динамическом равновесии, что эквивалентно реализации структуры протонированного по плоскости циклопропана 4в.



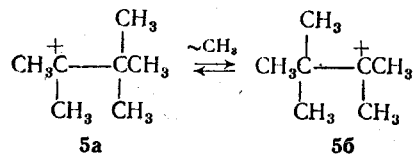
4) Основные перегруппировки карбониевых ионов протекают путем 1,2-сдвигов атомов водорода или алкильных групп. Сдвиги, которые сопровождают взаимные превращения ионов карбония одного структурного типа, не зависят от температуры, и активационные барьеры в этом случае, вероятно, не превышают 2–3 ккал/моль даже у третичных ионов. (Правда, энергия активации сдвигов, найденная для делокализованного иона бензения, оказалась выше [40], и поэтому Брауэр [33] предположил, что высота энергетического барьера непосредственно зависит от стабильности иона карбония.) Для эндотермических сдвигов E_a незначительно выше величины ΔH . В целом можно отметить, что сдвиги атомов водорода протекают быстрее, чем такие же перегруппировки алкильных радикалов.



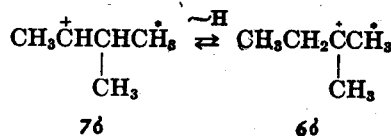
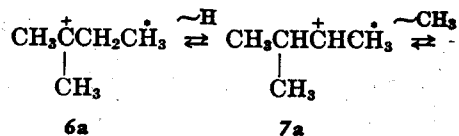
5) Второй, менее изученный тип перегруппировок связан с так называемыми мостиковыми ионами, появление которых формально можно объяснить атакой вторичного или третичного карбониевого иона на связь $\text{C}-\text{H}$, приводящей к образованию протонированного циклопропана. Возможность образования таких структур часто позволяет объяснить, как с участием первичных ионов можно осуществить данную перегруппировку путем серии 1,2-сдвигов.

Приведем несколько примеров из оригинальных работ. В спектре ЯМР карбониевого иона 5 при -180°C не удается разделить ме-

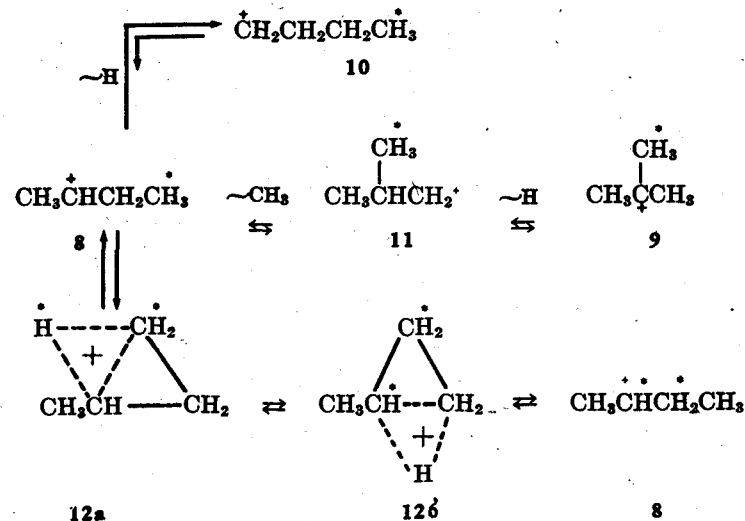
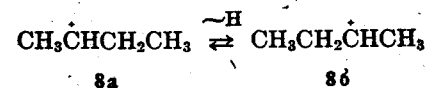
тильные группы [32], так как взаимные перегруппировки третичных ионов 5а и 5б путем термонеutralных сдвигов ($E_a = 2-3$ ккал/моль) являются быстрыми в шкале времени ЯМР даже при такой низкой температуре. Спектр *трет*-амил-катиона 6 в интервале температур от -40 до $+110^\circ\text{C}$ показал, что происходит равновесное усреднение сигналов метильных групп, не затрагивающее сигналов метиленовых групп. Равновесие устанавливается за более продолжительное время, чем у катиона 5, а величина E_a увеличивается соответственно до приблизительно 15,3 ккал/моль [34].



Эта перегруппировка по всей вероятности протекает в соответствии с приведенной ниже схемой, в которой один атом водорода помечен звездочкой для того, чтобы показать равновесие; основной вклад в энергию активации вносит разность в энергиях образования (11—15 ккал/моль) между вторичным катионом 7 и третичным катионом 6. Обратимся к *втор*-бутил-катиону 8 [36].

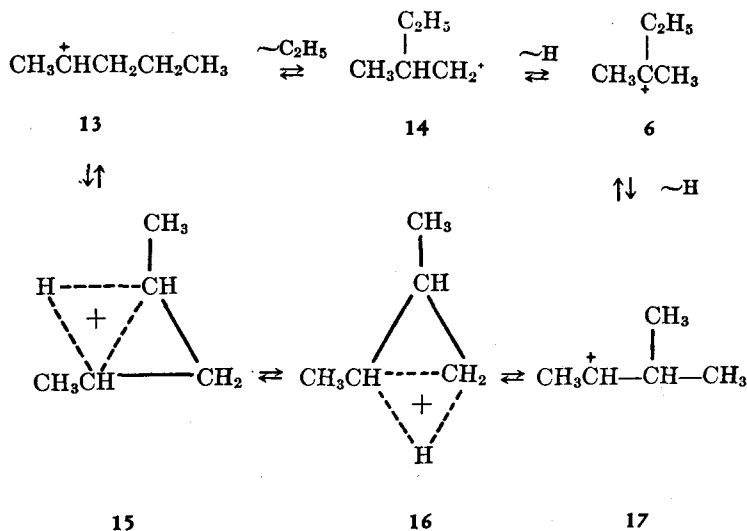


Здесь даже при низкой температуре (-110°C) вследствие очень быстрого термонеutralного сдвига происходит обмен между двумя метильными группами и тремя атомами водорода при CH - и CH_2 -группах и в результате протекают взаимные перегруппировки катионов 8а и 8б. В области температур от -110°C до $+40^\circ\text{C}$ для всех атомов водорода E_a одинакова и равна всего 7,5 ккал/моль и образование *трет*-бутил-катиона не происходит. Это утверждение не согласуется с принятой схемой превращения вторичного катиона 8 в первичный катион 10, хотя такая перегруппировка и способствовала бы установлению равновесия между атомами водорода. Против принятого механизма можно привести два основных возражения. Во-первых, энергия активации стадии $8 \rightarrow 10$ должна бы быть близка к E_a для превращения *изопропил*-катиона в *n*-пропил-катион и должна была бы составить по крайней мере 16,4 ккал/моль [35].

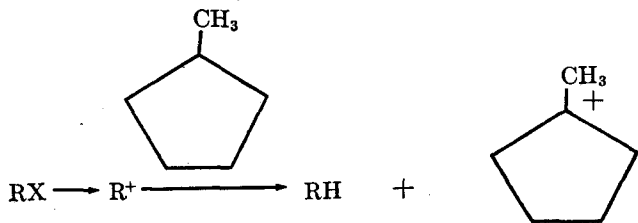


Во-вторых, если допустить, что структурный переход $8 \rightarrow 10$ сопровождается сдвигом водорода, то при этом должно бы наблюдаться образование первичного катиона 11, хотя и более медленное, но соизмеримое по скорости с превращением $8 \rightarrow 10$. Однако образование катиона 11 привело бы к появлению катиона 9 вследствие сильно экзотермичного сдвига водорода. Катион 9 действительно образуется, но только при более высоких температурах, которым лучше соответствует и найденная $E_a = 18$ ккал/моль. Подобные результаты можно объяснить, если предположить, что в данных условиях более вероятным является образование протонированного циклопропана 12а, а не 10 или 11. Если далее придерживаться формального признака, по которому протонирование в положении между двумя атомами несколько лучше стабилизирует структуру комплекса, чем протонирование углеродного атома, то можно допустить, что процесс протекает путем перегруппировки катиона 12а в 12б, раскрытия кольца и перераспределения H. В то время как *втор*-бутил-катион 8 был получен, а различные, рассмотренные здесь перегруппировки действительно наблюдались, все попытки получить *втор*-амил-катион 13 вне зависимости от температурных условий приводили к образованию *трет*-амил-катиона 6. Если бы перегруппировка катиона 13 в 6 по аналогии с только что рассмотренным механизмом превращения $8 \rightarrow 11 \rightarrow 9$ протекала бы исключительно через образование первичного катиона 14,

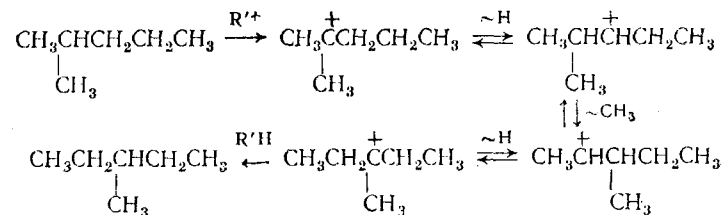
тогда легкость получения **6** было бы трудно объяснить. Однако можно предположить, что катион **15**, циклический аналог **12**, способен перегруппироваться в **16**, а затем путем раскрытия кольца — в новый вторичный катион **17** с разветвленным строением скелета, который в состоянии превратиться в катион **6** путем сдвига водорода.



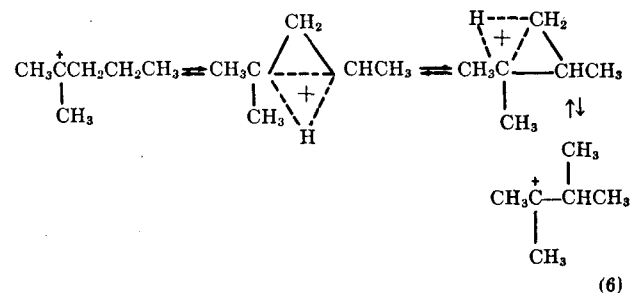
Крамер [41] обрабатывал алкилхлориды кислотами $\text{FSO}_3\text{H} - \text{SbF}_5$ в присутствии избытка метилциклопентана. Поэтому время существования карбониевых ионов, генерируемых из хлоридов, было ограничено периодом до распада катионов при захвате переносимых к ним гидрид-ионов. Многие из только что рассмотренных теоретических представлений были разработаны при анализе данных динамической спектроскопии, а затем подтвердились при непосредственных химических наблюдениях. В частности, Крамер обнаружил, что в одних и тех же условиях 2-хлорпентан на 85% перегруппировывается в изопентан, а из 2-хлорбутана удалось получить только *n*-бутан. Соответственно вторичный катион C_5 легче, чем вторичный катион C_4 , изомеризуется в разветвленные структуры, поскольку в первом случае роль промежуточных соединений могут играть протонированные циклопропаны, а не первичный катион.



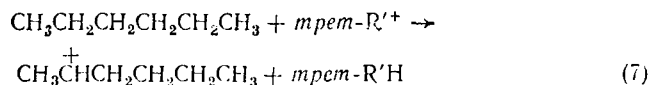
Способы перегруппировок парафинов. Изомеризация 2-метилпентана в присутствии $\text{HF} - \text{SbF}_5$ при 0°C послужила дополнительным доказательством приемлемости рассмотренных механизмов и оказалась полезной моделью для изучения превращений углеводородов на цеолитах [42]. Наиболее быстрой стадией является установление равновесия между 2- и 3-метилпентаном, которое в основном завершается еще до появления каких-либо новых изомеров. Согласно предложенной схеме, катион, образовавшийся в самом начале, в результате захвата гидрид-иона дает наиболее устойчивый третичный катион, который затем через вторичный катион перегруппировывается в другой третичный катион и, наконец, после переноса водорода вновь образует парафин. Подобная схема иллюстрирует так называемые перегруппировки типа А, в которых взаимные превращения третичных катионов не меняют степень разветвления цепи углеродного скелета. Отмечено, что наибольшая энергия требуется для образования вторичного катиона, а E_a принимается равной 14–15 ккал/моль, хотя в условиях проведения этой реакции наблюдае-



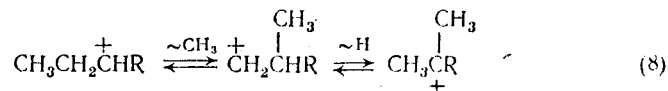
мая энергия активации лимитировалась массопередачей [42]. Другой очень быстрой реакцией явилось получение равновесной смеси метилпентанов и 2,3-диметилбутана; наблюдаемая E_a в этом случае несколько выше (17 ккал/моль), что можно объяснить иным способом перегруппировки карбониевых ионов. Такие перегруппировки (тип Б) сопровождаются изменением степени разветвления углеродной цепи. Как уже отмечалось ранее, перегруппировка третичного катиона в первичный потребовала бы более высокой энергии активации (>30 ккал/моль), но для изомеризации с разветвлением углеродной цепи путем образования классических карбониевых ионов величина порядка 17 ккал/моль должна быть достаточной. Предполагаемый путь изомеризации соответствует реакции (6).



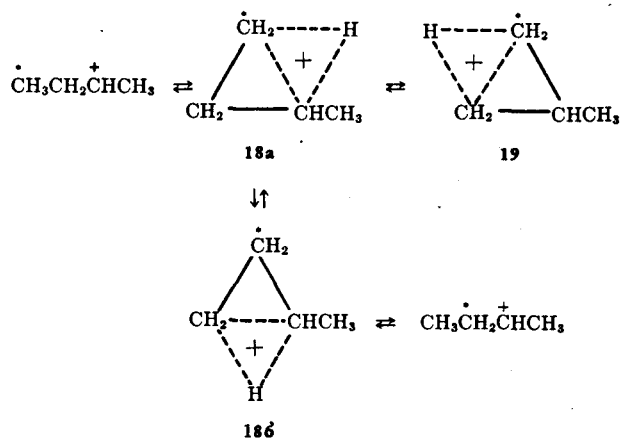
Лимитирующей стадией реакций образования *n*-гексана и 2,2-диметилбутана, по-видимому, является перенос гидрид-иона, так как скорости этих реакций еще меньше. Таким образом, E_a реакции (7) можно принять равной ~ 15 ккал/моль, что лишь немного превышает тепловой эффект реакции, обусловленный различной стабильностью ионов карбония. В результате перегруппировки типа Б протекают лишь немногим труднее, чем перегруппировки типа А, поскольку эти



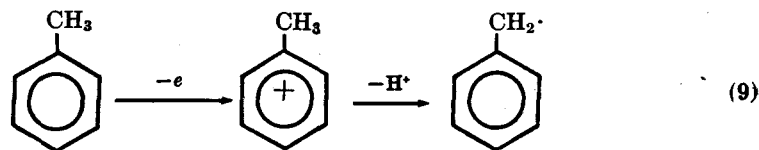
превращения могут миновать стадию образования первичных катионов. В качестве подтверждения приведем результаты работы [42], в которой показано, что в одних и тех же условиях *n*-пентан и *n*-гексан образуют разветвленные изомеры, а *n*-бутан такому превращению не подвергается. Превращение через первичный катион [реакция (8)] и здесь нельзя привлечь для объяснения, поскольку природа заместителя R (метил-, этил- или пропил-радикал)



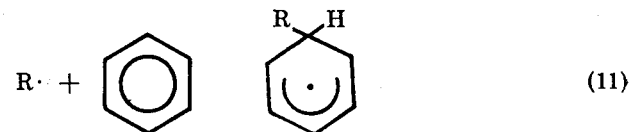
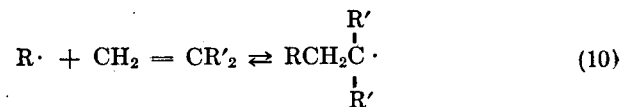
значения не имеет. И наоборот, эти факты становятся вполне объяснимыми, если принять, что образуется протонированный циклопропан, так как ни катион 18, ни катион 19 не могут дать разветвленные изомеры, минуя стадию образования первичного катиона. Присутствие 18 и 19, как это показано звездочкой на схеме, должно привести к миграции углеродного атома. Такая миграция действительно обнаружена в опытах с *n*-бутаном, меченным ^{13}C по метильной группе.



Особенности свободнорадикального механизма [43]. Простейшие реакции. Образование незаряженных радикалов из исходных углеводородов проходит главным образом путем гомолитического разрыва связей C—C. Ароматические катион-радикалы могут образоваться в результате передачи одного электрона молекуле-акцептору, а затем при депротонировании эти катионы превращаются в бензильные радикалы [реакция (9)]. В отличие от ионов карбония радикалы



редко перегруппировываются путем 1,2-сдвигов водорода или алкильных групп, для них более характерны другие реакции. Широко распространено присоединение радикалов к олефинам и ароматическим соединениям [реакции (10) и (11)] и обратные им реакции:



причем присоединение лучше идет при низких температурах, а отщепление — при высоких температурах. Процесс, аналогичный переносу гидрид-иона у ионов карбония, наблюдается и для радикалов [реакция (12)]:



Алkil-радикалы исчезают при рекомбинации с образованием димеров или при диспропорционировании до соответствующего олефина и парафина.

Энергия образования радикалов. Разница в энтальпии при переходе от первичного к вторичному и далее к третичному радикалам, вычисленная из энергии диссоциации связи C—H [30], составляет примерно 4 ккал/моль, т. е. приблизительно в 3–4 раза меньше соответствующих величин, найденных для ионов карбония. Энергия стабилизации за счет резонансных структур ($D_{\text{н-С}_3\text{H}_7-\text{н}} - D_{\text{аллил-н}}$) близка к 10 ккал/моль. Можно ожидать, что эти величины, рассчитанные для газообразных ионов, мало меняются в других средах.

Структура и активные центры цеолитов

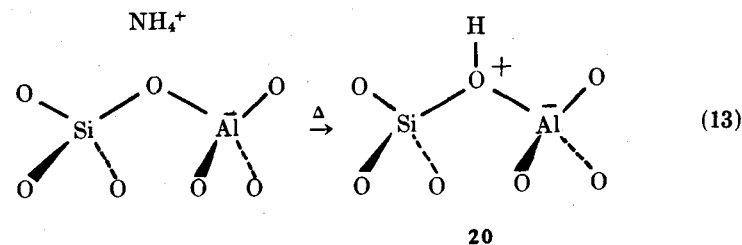
Каталитические свойства цеолитов изучались в основном на синтетических цеолитах типа X и Y, выпускаемых фирмой Linde Division, Union Carbide Corp. Минимальный размер входных окон в большие полости этих трехмерных каркасных структур равен примерно 8 Å и, следовательно, допускает проникание в поры почти всех углеводородов, кроме соединений с наиболее крупными молекулами. Поэтому, хотя каталитические превращения на цеолитах сопровождаются значительными диффузионными эффектами, у фожазитов они должны быть выражены менее явно, чем у узкопористых цеолитов. В первом приближении можно сказать, что цеолит Y более активен и термостабилен, чем цеолит X. В последнее время все большее внимание уделяется широкопористой модификации синтетического морденита — зеолону, который выпускает главным образом фирма Norton Co. Наличие у морденита двумерной пористой структуры, образованной каналами, диаметр которых меньше, чем у полостей цеолитов X и Y, должно увеличить роль диффузии. Часто начальная активность морденитов выше, чем у аналогичных форм X и Y, но с течением времени она падает более резко, чем у тех же цеолитов X и Y. Изучение каталитических реакций на цеолитах с более узкими порами, например на цеолитах A, часто проводится с целью исследования молекулярно-ситовых эффектов.

Цеолиты, содержащие обменные катионы щелочных металлов, обычно не активны в большинстве реакций превращения углеводородов. Активные катализаторы получают путем обмена катионов Na^+ (которые обычно вводят в цеолит при синтезе) на ионы аммония, многозарядные катионы основной подгруппы II группы (Mg^{2+} ... Ba^{2+}) или катионы редкоземельных элементов (La^{3+} , Ce^{3+} ...), двух- или трехзарядные катионы переходных металлов, а также путем обмена сразу на ионы нескольких типов. Далее продукты обмена необходимо подвергнуть термической активации. Роль активации заключается прежде всего в удалении адсорбированной воды, которая сильно сольватирует катионы, и в перераспределении катионов, которые в процессе активации занимают более выгодные места в решетке. Однако при этом могут произойти и некоторые структурные изменения, весьма существенные для катализа.

Структурные превращения, которые сопровождают активацию, очень сильно зависят не только от длительности и температуры обработки, но и от других факторов. В частности, большое значение имеет соотношение между температурой и длительностью прогрева (программированное или мгновенное нагревание), атмосфера, в которой проводится прогревание (вакуум, инертный газ, воздух) и даже геометрия образца [44–46]. Поскольку методы активации, принятые в различных лабораториях, как правило, отличаются друг от друга, сравнивать данные разных авторов довольно трудно. Еще

сложнее сравнивать данные каталитических и спектроскопических исследований, поскольку, даже если они проводятся на одних и тех же образцах, условия активации цеолитов редко бывают одинаковыми.

Цеолиты X и Y в аммонийной и водородной формах. Спектроскопические исследования брентедовской и льюисовской кислотности. Прогревание цеолита Y в NH_4^+ -форме при 250–400°C в инертной атмосфере приводит к разложению иона аммония, потере адсорбированной воды и одновременно к появлению в ИК-спектре в области валентных колебаний OH-групп узкой высокочастотной полосы при 3650 cm^{-1} и более широкой низкочастотной полосы при 3550 cm^{-1} . Таким образом получают водородную форму цеолита Y, или цеолит HY; переводение цеолита Y в H-форму путем прямого ионного обмена невозможно из-за неустойчивости каркаса фожазита в жидких неорганических кислотах. Согласно многочисленным данным, полученным методами ИК-спектроскопии [47–52], ЯМР широкого разрешения [53] и рентгеноструктурного анализа [54], высокочастотная полоса отвечает OH-группе с нормальным расстоянием связи O—H, где атом водорода локализован на атоме O(1) решетки и расположен в большой полости (структура 20).



Во многих работах приводятся структуры, в которых OH-группы связаны только с атомом кремния, а соседний атом алюминия остается в окружении трех атомов кислорода и оказывает на силанольную группу сравнительно небольшое влияние. Однако более правильной, видимо, является структура 20, где связь Al—O сохраняется и длины связей Si—O и Al—O достаточно близки [54]. Низкочастотная полоса приписывается OH-группам на кислороде O(3) и в меньшей степени O(2) и O(4) [47], которые, очевидно, находятся вне больших полостей. Интенсивность высокочастотной полосы растет линейно с увеличением степени обмена Na^+ на NH_4^+ в цеолите Y [47, 51, 55], а интенсивность низкочастотной полосы растет сначала, до степени обмена 50%, менее заметно, затем более резко, и в области высоких степеней обмена интенсивности обеих полос становятся сравнимыми. По-видимому, присутствие в спектре образцов, у которых степень обмена невелика, только высокочастотной полосы, связанной с группами O(1)—H в больших полостях, объясняется тем, что атомы кислорода O(3) координированы с остав-

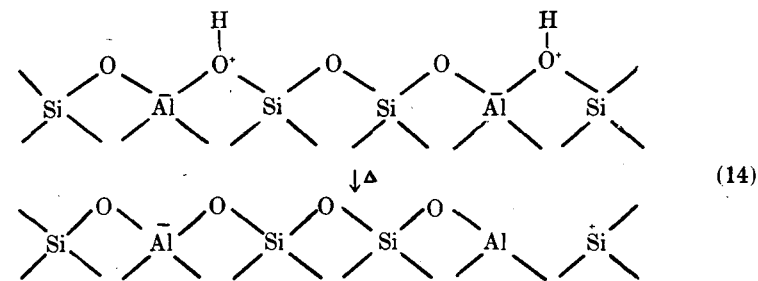
шимися катионами Na^+ , а резкий рост интенсивности полосы $\text{O}(3) - \text{H}$ совпадает с удалением наиболее труднообмениваемых ионов Na^+ [56, 57].

При адсорбции неполярных газов [58] обнаружено возмущение только высокочастотной полосы, что опять-таки подтверждает отнесение полосы к ОН-группам в больших полостях, где эти группы могут взаимодействовать с исходными веществами в ходе каталитических реакций. Адсорбция пиридина (Py) при комнатной температуре и низком давлении на образцах NH_4Y , прогретых при температуре выше 500°C , приводит к исчезновению высокочастотной полосы и появлению новой полосы в ИК-спектре, характерной для протонированного иона пиридиния [50, 59, 80]. Адсорбция более сильных оснований, например пиперидина [49] или аммиака [48, 61], приводит к исчезновению обеих полос. Таким образом, ОН-группы, которые в спектре проявляются в виде высокочастотной полосы, могут играть роль брэнстедовских кислотных центров [в реакциях, обратных (13)], а недоступные для адсорбатов низкочастотные ОН-группы способны протонировать достаточно сильные основания путем миграции протона в решетке [51, 54]. Однако если в цеолит Y ввести значительное количество алкиламмонийных катионов типа R_3NH^+ , то не все катионы смогут занять наиболее благоприятные места и при адсорбции таких сильных оснований, как пиперидин, водородные формы этого цеолита будут вести себя совершенно по-другому.

В ИК-спектрах, снятых при повышенной (до 400°C) температуре, интенсивность высокочастотной полосы, по данным ряда авторов [62–65], снижается; объясняют это значительной делокализацией протонов при повышенных температурах. Такая делокализация могла бы способствовать увеличению брэнстедовской кислотности при температурах, обычно используемых для проведения каталитических реакций. Однако в недавно опубликованной работе [65] оспаривается справедливость подобного предположения. Авторы этой работы считают, что хотя частота перескока протона лежит в пределах ИК-области спектра, она все же не соответствует известным коэффициентам диффузии протона [66], и поэтому изменение интенсивности полос следует связать с увеличением подвижности каркаса при нагревании образца цеолита.

Если температуру прогревания цеолита NY увеличить с 500 до 600°C , полосы ОН-групп исчезнут из спектра и выделится H_2O , это означает, что часть атомов кислорода может удалиться из каркаса, не вызывая разрушения структуры. Если на такой дегидроксилированный образец напустить пиридин, то в ИК-спектре цеолита появятся полосы поглощения, обусловленные образованием координационной связи Py с электронно-ненасыщенными льюисовскими центрами, аналогичными AlCl_3 [49, 50, 59, 60]. Молекулы Py , связанные координационной связью, при термодесорбции удаляются с большим

трудом, чем ионы пиридиния. Схему процесса дегидроксилирования обычно принято изображать следующим образом:



Согласно спектральным данным, льюисовские центры представляют собой трехкоординированные атомы алюминия; однако доказательств существования катионов кремния в окружении трех атомов кислорода пока явно недостаточно, поэтому структура дегидроксилированных участков цеолита Y еще точно не установлена. Следовательно, дегидроксилированным цеолитом Y мы будем называть цеолит, образующийся при удалении структурных гидроксильных групп, а льюисовскими кислотными центрами назовем возникающие при этом центры, способные к координационному взаимодействию с азотистыми основаниями. Пиридин адсорбируется на центрах обоих типов, но, по данным работы [47], основание более крупного размера, 2,6-диметилпиридин, селективно взаимодействует с центрами брэнстедовской кислотности.

Позднее было обнаружено, что если NH_4Y прогревать при 500 – 700°C в таких условиях, когда вода из образца удаляется сравнительно медленно, то при этом образуется так называемый ультрастабильный цеолит [45, 67, 68], в котором часть атомов Al выходит из каркаса и занимает катионные позиции. Для соблюдения условий образования такого продукта важно отказаться от нагревания в вакууме тонкого слоя цеолита, термообработку проводить в статической атмосфере, а сам образец насыпать толстым слоем.

Роль условий активации. Чтобы решить вопрос, какая конкретная особенность структуры цеолита (наличие кислот типа Брэнстеда и Льюиса или явление ультрастабилизации) определяет каталитические свойства активированного цеолита NH_4Y , требуется подробно изучить влияние условий предварительной обработки на изменение структуры цеолита. Для исследования этой проблемы широко применялись спектроскопические методы и термический анализ [45, 48, 50, 52, 61, 69–75]. Обобщив полученные данные с учетом определенных ограничений, можно выявить ряд общих закономерностей:

1) Активация при 300°C достаточна для дегидратации NH_4Y и разложения большей части ионов аммония. Вместе с тем небольшие количества NH_4^+ могут сохраняться и удаляться только при

прогреве при более высоких температурах [76]. Поэтому если допустить, что бренстедовская кислотность представлена набором центров различной силы, то не исключено, что часть наиболее сильных кислотных центров, которая могла бы обладать максимальной каталитической активностью, остается связанной с молекулами NH_3 и поэтому не участвует в реакциях.

2) В области температур 300–450°C интенсивность полос поглощения гидроксильных групп вначале растет, а затем остается постоянной. Положение этого максимума зависит от степени ионного обмена и конкретных условий активации. Относительное постоянство интенсивностей полос гидроксильных групп может быть связано с прекрыванием конечной стадии дезаммонирования у наиболее кислотных бренстедовских центров и начальной стадии дегидроксилирования, т. е. появления льюисовских центров. Эти сравнительно небольшие изменения в общей стехиометрии реакции могут иметь очень большое значение для катализа. Обе стадии — дезаммонирование и дегидроксилирование — взаимосвязаны, так как есть основания считать, что присутствие центра льюисовского типа повышает кислотность соседних бренстедовских центров.

3) При температурах выше 500°C интенсивность полос поглощения ОН-групп быстро падает, а концентрация льюисовских центров увеличивается. Появление одного льюисовского центра сопровождается исчезновением приблизительно двух бренстедовских центров, как этого и требует уравнение реакции (14). Однако оценить относительную роль дегидроксилирования и ультрастабилизации в этом температурном интервале довольно сложно, особенно если учесть, что многие экспериментальные данные получены в то время, когда о существовании явления ультрастабилизации еще не было известно. Здесь снова необходимо отметить, насколько важно знать точные условия активации, потому что как дезаммонирование, так и дегидроксилирование [77], вероятно, значительно быстрее протекают в вакууме, чем при атмосферном давлении, а разложение NH_4^+ -иона легче проходит в присутствии O_2 [78].

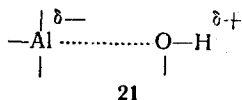
Рассмотрим теперь кратко историю изучения влияния температуры активации ($T_{\text{акт}}$) на каталитические свойства цеолита NH_4Y , поскольку именно эти исследования способствовали развитию представлений о природе активных центров. Венуто и сотр. [78] изучали образование этилбензола при алкилировании бензола этиленом при 177°C на цеолите NH_4Y со степенью обмена 90%. Катализаторы активировали в токе кислорода, поэтому присутствие некоторых количеств N_2 в газовой фазе указывает на возможность окислительного разложения NH_4^+ -иона. На цеолите, активированном при температурах $\leq 400^\circ\text{C}$, реакция даже не начиналась. Увеличение температуры прогрева привело к повышению активности, которая достигала максимума у образцов, активированных при 600°C, а цеолиты, прогретые при 700°C, оказались неактивными. Хотя в этой

работе [78] было показано, что каталитическая активность связана с доступностью внутрикристаллического пространства, те же авторы несколько позднее [79] исследовали алкилирование ароматических соединений и, основываясь на полученной зависимости от $T_{\text{акт}}$, пришли к выводу, что активность обусловлена существованием ОН-групп, играющих роль бренстедовских кислотных центров. Активность бренстедовских центров объясняют их способностью протонировать такие субстраты, как олефины и ароматические соединения с образованием ионов карбония. Такое предположение соответствовало взглядам Хиршлера [83], рассматривающего бренстедовские кислотные группы как активные центры, но оно противоречило распространенным тогда представлениям о том, что роль каталитически активных центров играют либо электростатические поля, например, в цеолитах, содержащих обменные многозарядные катионы [4, 80], либо льюисовские центры, способные путем электронного захвата образовать катион-радикалы [81, 82].

Аналогичную зависимость активности от $T_{\text{акт}}$ получил Бенеси [70], изучая переалкилирование толуола до бензола и ксилолов при 400°C в присутствии NH_4Y (степень обмена 90%). При температуре прогрева 400°C активность цеолитов уже была заметной; она возросла вдвое и достигла максимума при $T_{\text{акт}}$, примерно равной 600°C, а прогрев цеолитов при 700°C привел к их дезактивации. Используя данные ДТА, полученные на этих же образцах, Бенеси сделал вывод, что каталитически активны бренстедовские центры, а льюисовская кислотность, которая характерна для цеолитов, прогретых при 700°C, сама по себе значения для катализа не имеет. Однако после того, как образцы, прогретые при 700°C, выдержали некоторое время в атмосфере паров воды при 400°C, активность их была такой же, как у цеолитов, прогретых при 600°C. Таким образом, дегидроксилирование может быть обратимой реакцией, а часть неактивных льюисовских центров способна превращаться в активные бренстедовские центры. Отметим также, что потерю активности после прогрева при 700°C нельзя связать с необратимым разрушением кристаллической структуры. В одной из своих первых статей Уорд [50] также писал, что активными в крекинге кумола являются не льюисовские, а бренстедовские центры. Однако ни Бенеси, ни Уорд не ответили на вопрос, почему при активации образцов в интервале 400–600°C каталитическая активность возрастает [78, 79], а общая концентрация ОН-групп падает, особенно вблизи 600°C. Иначе говоря, максимумы на кривых зависимостей каталитической активности и концентрации ОН-групп от $T_{\text{акт}}$ не совпадают. Конечно, такое сравнение правомерно, только если допустить, что условия термообработки образцов в каталитических и спектроскопических исследованиях были идентичными.

Гопкинс [72] изучал крекинг *n*-гексана и *n*-пентана при 350°C на цеолите NH_4Y со степенью обмена 74% и показал, что макси-

мум на кривой зависимости активности от $T_{\text{акт}}$ для образцов, прогретых в течение 1 ч в токе гелия, соответствует 550°C (активность оценивали по выходу фракции C_3); резкий подъем активности происходил в интервале $350\text{--}550^\circ\text{C}$. Однако после увеличения длительности прогрева до 16 ч максимум на кривой расширился до 350°C . Таким образом, сравнивать данные различных авторов целесообразно, только если условия активации образца описаны достаточно подробно и, в частности, указана длительность обработки. Гопкинс [72] сделал вывод, что только небольшая часть общего числа ОН-групп, идентифицируемых в ИК-спектрах, обладает достаточной кислотностью, чтобы играть роль каталитически активных центров. Такие группы наиболее прочно удерживают аммиак. Он указал на возможность синергизма льюисовских и бренстедовских центров в процессе катализа и предложил два механизма: увеличение кислотности ОН-групп за счет соседних льюисовских центров и взаимодействие центров обоих типов с реагирующими молекулами. В пользу первого механизма высказался и Лансфорд [84], который сопоставил опубликованные данные каталитических исследований с собственными результатами, полученными при изучении методом ЭПР взаимодействия NO с ядрами ^{27}Al на дегидроксилированных центрах. Согласно его представлениям, ни ОН-группы, существующие в чисто водородной форме, ни дегидроксилированные центры сами по себе не активны; ОН-группы увеличивают свою бренстедовскую кислотность и становятся каталитически активными только после частичного смещения электронной плотности к электронно-ненасыщенным центрам (структура 21). Каталитическая активность образцов NH_4Y , прогретых при $500\text{--}600^\circ\text{C}$, максимальна потому, что



при $T_{\text{акт}} < 500^\circ\text{C}$ она лимитируется числом льюисовских центров, а при $T_{\text{акт}} > 600^\circ\text{C}$ — числом групп ОН. Эта закономерность фактически отвечает выдвинутому ранее предположению Ричардсона [85], согласно которому кислотность ОН-групп возрастает под влиянием многозарядных обменных катионов. В качестве другого примера экстремального характера зависимости активности от $T_{\text{акт}}$ сошлемся на результаты исследования одновременной изомеризации и переалкилирования 1-метил-2-этилбензола [73]. В этом случае и активацию цеолита, и собственно реакцию проводили в H_2 .

Туркевич и Оно [16, 86] изучали влияние $T_{\text{акт}}$ образца NH_4Y (степень обмена 52%) в токе гелия на активность его в различных каталитических реакциях и обнаружили, что характер зависимости определяется типом выбранной реакции. Они пришли к выводу, что крекинг кумола и изомеризация *o*-ксилола протекают на кислотных бренстедовских центрах, крекинг 2,3-диметилбутана одновремен-

но и на бренстедовских, и на льюисовских центрах (или на комплексе, образованном бренстедовским основанием и бренстедовской кислотой), а для крекинга 2,3-диметилбутена-1 и 2,3-диметилбутена-2 природа кислотности значения не имеет. По мнению Туркевича и Оно, роль льюисовских центров не ограничивается лишь увеличением кислотности соседних ОН-групп и эти центры оказывают более непосредственное влияние на каталитические превращения. Трудно сказать, насколько точно эти авторы выяснили природу промежуточных соединений, но они показали, что надо говорить не об активных центрах вообще, а о центрах, на которых протекают конкретные реакции. Центры могут быть активны в одних превращениях и не участвовать в других. Например, кривая зависимости активности цеолитов NH_4Y (степень обмена 50 и 90%) в реакции изомеризации циклопропана в пропилен при 70°C от $T_{\text{акт}}$ имеет два максимума [87]: один при $300\text{--}400^\circ\text{C}$, другой около 650°C . Поэтому был сделан вывод, что существуют два механизма изомеризации с участием бренстедовских и дегидроксилированных центров.

Авторы работы [88] измерили скорости миграции двойной связи бутена-1 над NH_4Y (степень обмена 70%) в проточном и проточно-циркуляционном реакторах, причем основное внимание они уделяли методам экстраполяции скоростей реакции к нулевой конверсии с тем, чтобы изучить быструю дезактивацию катализаторов, которая вообще очень характерна для низкотемпературных превращений олефинов. Авторы [88] считают, что активность в любой момент времени определяется двумя процессами, скорость которых меняется во времени по-разному. Первый процесс полностью подавляется после отравления катализатора пиридином. Активность, связанная с этим процессом, быстро падает при $T_{\text{акт}} > 500^\circ\text{C}$ и резко уменьшается при увеличении длительности реакции, тогда как для второго процесса подъем $T_{\text{акт}}$ от 400 до 600°C приводит к небольшому росту активности, а увеличение времени реакции уменьшает активность менее заметно. При температуре активации до 500°C активность в основном определяется первым процессом, протекающим на бренстедовских кислотных центрах, а второй процесс, возможно, связан с центрами Льюиса. Поскольку скорости дезактивации этих центров различны, зависимость общей активности от $T_{\text{акт}}$ в стационарных условиях выражается кривой с максимумом примерно при 600°C . Пока не ясно, достаточно ли обоснованы эти выводы и можно ли их распространить на другие реакции, однако рассмотренная работа показывает, что измерение активности на частично дезактивированных образцах может привести к неправильным результатам. В частности, данные анализа продуктов, отобранных за определенный период из интегрального проточного реактора, могут отличаться от данных анализа продуктов первого импульса при проведении реакции в импульсном микрореакторе.

Пикерт с сотр. [89] придерживаются другого мнения. Они ис-

следовали каталитические свойства цеолита Y в аммонийной форме и пришли к следующим выводам:

1. Бренstedовская кислотность вкладает в активность не вносит.
2. Активность обусловлена поляризующим действием дегидроксилированных центров. Часто наблюдаемое увеличение активности после прогрева цеолитов в интервале 300–600°С связано с ростом концентрации этих центров.
3. Снижение активности при $T_{\text{акт}} > 600^\circ\text{C}$, т. е. в том интервале температур, где льюисовская кислотность не уменьшается, вызвано не снижением бренstedовской кислотности, а потерей кристалличности.

Последний вывод не соответствует ряду данных, говорящих о сохранении кристалличности в этой области и восстановлении активности при обработке H_2O .

В заключение можно сказать, что участие OH-групп как носителей бренstedовской кислотности в катализе является достаточно обоснованным. Конечно, исходя из рассмотренных здесь данных, нельзя решить, все ли гидроксильные группы активны, особенно если допустить, что часть гидроксильных групп могла бы стать доступной и при более низких температурах, и при более продолжительной активации [15]. Далее мы обсудим данные о силе и концентрации кислотных центров.

Влияние степени обмена. Другим методом выяснения связи между структурой цеолита и активными центрами является изучение свойств образцов с различной степенью обмена на данный катион. Уорд и Хэнфорд [51] детально изучили ИК-спектры и каталитические свойства цеолита NH_4Y с разной степенью обмена. Все образцы активировали при 480°С в токе гелия. Как уже отмечалось, интенсивность высокочастотной полосы колебаний OH-групп растет пропорционально содержанию катиона NH_4^+ , а интенсивность низкочастотной полосы вначале увеличивается более медленно, а затем, после 60% обмена, значительно сильнее. Концентрация бренstedовских центров, измеренная методом ИК-спектроскопии по адсорбции пиридина при комнатной температуре, также растет линейно до степени обмена ~ 60%, а при более глубоком обмене рост замедляется. Каталитическая активность в изомеризации ксилола, которая оценивалась по конверсии при 250°С, в проточном реакторе постепенно увеличивалась от 0 до 8% по мере возрастания степени обмена от 0 до 60%. После этого наблюдался еще более резкий подъем, и на образцах, декатионированных на > 93%, превращение достигло около 45%. Такой характер зависимости хорошо коррелируется с изменением интенсивности полосы низкочастотных колебаний OH-групп в ИК-спектрах, т. е. центров, недоступных для молекул пиридина и поэтому не учитываемых при расчете числа центров бренstedовской кислотности. Отсюда следует, что эффективность действия одного доступного бренstedовского кислотного центра

возрастает при увеличении степени обмена, иначе говоря, замена последних катионов Na^+ на NH_4^+ мало влияет на образование ионов пиридина, но значительно увеличивает активность (а также концентрацию низкочастотных OH-групп). Поэтому, хотя бренstedовская кислотность, вероятно, играет большую роль в катализе, простого соответствия между активностью и числом OH-групп не наблюдается, и Демпси и Олсон [56, 57] считают, что найденная закономерность изменения активности от степени декатионирования объясняется дезактивирующим действием катионов Na, локализованных в больших полостях. Поэтому резкое увеличение активности начинается только после того, как все катионы Na в прогретом образце в состоянии занять места в недоступных для реагентов катионных позициях. Таким образом, селективное отравление активных центров можно было бы также связать с неоднородным распределением кислотности. Правда, некоторую неопределенность в правильную интерпретацию результатов вносит то, что все опыты проводились при одной $T_{\text{акт}}$, которая может отличаться от тех температур активации, которые являются оптимальными для образцов с различной степенью обмена. Так, например, глубоко декатионированные образцы с повышенной концентрацией OH-групп при 480°С могли подвергнуться большему (хотя в целом и незначительному) дегидроксилированию, и поэтому относительное содержание сильных кислотных центров Бренстеда в них могло оказаться выше, чем у цеолитов с невысокой степенью обмена.

Предположения о возрастании активности одного центра с увеличением общей концентрации активных центров в активированном цеолите NH_4Y еще раньше выдвигались Туркевичем с соотр. [82], изучавшими крекинг кумола при 325°С. Число активных центров было определено путем последовательного отравления хинолином (см. ниже) серии катализаторов NH_4Y с различной степенью обмена, предварительно прогретых при 500°С в вакууме. Зависимость относительной активности одного центра от числа этих центров представляла собой кривую с резким подъемом. Авторы связали активность с льюисовской, а не с бренstedовской кислотностью, хотя ни те, ни другие центры не способны вступать в координационное взаимодействие с хинолином.

Авторы работы [90] исследовали две конкурирующие реакции изомеризации и крекинга *n*-гексана (увеличение температуры способствует крекингу) на серии цеолитов NH_4Y со степенями обмена 15–93%. Все образцы предварительно прогревались в токе воздуха при 550°С, т. е. в таких условиях, когда при активации образуются как гидроксильные группы, так и дегидроксилированные центры [77, 91]. Рост активности в реакции изомеризации был непропорционален степени обмена, и соответствующие зависимости представляли собой кривые с максимумом. При температуре реакции около 300°С максимум соответствовал примерно 85%-ному обмену, а при 450°С —

примерно 35%-ному. Аналогичные кривые для крекинга при 400 и 450°С также имели экстремальный характер. Однако эти результаты сильно искажены из-за частичного отравления катализаторов, поскольку реакции при высоких температурах проводились на образцах, уже испытанных при более низких температурах, а регенерация на воздухе не восстанавливала активность этих образцов. Согласно литературным данным [92], у цеолитов с многозарядными катионами активность после такой обработки восстанавливалась.

Для объяснения всех этих явлений авторы предложили три возможных механизма:

1. Бренстедовские центры активны в реакциях с участием ненасыщенных соединений, но для превращений парафинов требуется присутствие льюисовских центров или наличие градиентов электростатических полей.

2. Дезактивация вызывается не только коксообразованием или потерей кристалличности, но и снижением энергетического уровня поверхности катализатора путем диффузионного перераспределения отдельных поверхностных участков в присутствии некоторых органических соединений.

Однако авторы не обратили внимание на возможное отравление катализаторов при паровой обработке декатионированного цеолита Y.

3. Миграция окисных ионов между вакансиями, образованными в ходе дегидроксилирования, может привести к существенному перераспределению льюисовских кислотных центров. Поэтому величина льюисовской кислотности в любом участке решетки цеолита, где содержатся адсорбированные молекулы реагентов, а иногда и продуктов, меняется во времени. Эти авторы также предположили, что изменение во времени градиентов электростатического поля [93] и бренстедовской кислотности [94] может быть вызвано миграцией катионов. В результате в одной и той же точке условия могут оказаться благоприятными для сильной адсорбции и каталитического превращения, а затем — для десорбции и отвода продуктов. Решить вопрос, насколько обоснованы эти гипотезы, пока трудно.

Распределение кислотных центров. Измерение кислотности часто проводят по адсорбции довольно сильного основания — пиридина. Однако для оценки силы кислотных центров и их роли в катализе удобнее использовать менее слабые, но более чувствительные к олефинам и ароматическим углеводородам основания. Опубликован ряд работ, в которых кислотность определяли методом Бенеси [95]. Для этого катализатор титруют отдельными порциями неводного раствора *n*-бутиламина в присутствии гамметовских индикаторов или триарилкарбинолов [96], способных при протонировании генерировать ионы карбония. Согласно опубликованным ранее данным [97], в цеолите HY содержится набор кислотных центров, сила которых меняется в следующих пределах: $+3,3 > H_0 > -8,2$ (большая кислотность соответствует меньшим абсолютным значениям).

Бомон и Бартомеф [98–100] провели более детальное исследование кислотности, титруя образцы NH_4Y с различной степенью декатионирования, предварительно активированные при 550°С. Общая кислотность оценивалась числом центров, кислотность которых выше, чем кислотность раствора, содержащего $3 \cdot 10^{-4}\%$ H_2SO_4 . Зависимость общего числа кислотных центров в элементарной ячейке от числа катионов Na^+ , замещенных на ионы NH_4^+ , имеет вид прямой при всех степенях обмена. По тангенсу угла наклона α , равному 0,6, можно заключить, что обмен одного катиона Na^+ на NH_4^+ приводит к появлению 0,6 единиц титруемой кислотности. Если эти центры разделить на более и менее сильные по сравнению с $H_0 = -8$ (88% H_2SO_4), то окажется, что удаление первых 30–35% Na^+ сопровождается появлением центров, для которых $H_0 > -8$, тогда как при более глубоком декатионировании все центры соответствовали $H_0 < -8$. Для цеолита HX, который стабилен только при небольших степенях замещения, параметр α равен всего 0,16. Бомон и Бартомеф предположили, что между тетраэдрами Al, даже удаленными друг от друга на значительные расстояния, существует ошутимое взаимодействие, которое ослабляет кислотность. Поэтому для цеолита со структурой фожазита и $Si/Al = 1:1$ нельзя ожидать заметной кислотности. Кроме того, они объяснили наблюдаемую гетерогенность кислотных центров неоднородным распределением Al в каркасе: 30–35% атомов алюминия, легко экстрагируемых хелатирующими агентами, образуют слабые кислотные центры, а остальные атомы Al, более прочно связанные с решеткой, образуют сильные центры.

Структурные причины такой неоднородности раскрыты не были, хотя сравнительно недавно Демпси [101] высказал предположение, что слабокислотные центры ассоциируются с теми 4-членными кольцами (8 колец на элементарную ячейку), которые содержат сразу два атома Al. Причина ослабления кислотности в таких атомах — электростатическое отталкивание. Крекинг изооктана, проведенный на декатионированных образцах при 465°С [98], также показал, что удаление первых катионов Na^+ приводит лишь к небольшому росту активности, а после обмена ~35% Na^+ она растет значительно быстрее, что хорошо согласуется с моментом появления сильнокислотных центров. Нерешенным остается вопрос, измеряется ли с помощью индикаторов Гаммета исключительно бренстедовская кислотность или же суммарная кислотность — бренстедовская и льюисовская [102]? Помочь выяснению этого вопроса могло бы определение кислотности в зависимости от $T_{акт}$ или степени обмена Na^+ на NH_4^+ . В связи с этим интерес представляют данные Икемото и сотр. [103], которые установили, что общая кислотность (содержание центров с $H_0 < +3,3$) образца NH_4Y (92%), равная 2,5 мэкв/г, не менялась при различных $T_{акт}$ в вакууме при 300–600°С, а кислотность более 95% этих центров лежала в пределах $-8,2 > H_0 > -10,8$ (100% H_2SO_4). Поэтому можно считать, что при такого рода определениях измеряется суммарная кислотность.

Величина α зависит, очевидно, от условий активации. Так, в одной из первых работ [99] Бомон и Бартомеф прогревали цеолиты при 380°C и нашли, что $\alpha = 0,8$, а затем, увеличив температуру до 550°C [100], получили $\alpha = 0,6$. Морита и сотр. [102] обрабатывали цеолиты NH_4Y с различной степенью обмена при 450°C и показали, что по мере увеличения степени декатионирования α растет с $\sim 0,75$ до $\sim 1,0$. Таким образом, и по данным этих авторов, при удалении от 25 до 65% натрия увеличились как сила кислотных центров, так и их общее число. Однако в отличие от французских исследователей [98–100] японские авторы [102] считают, что замещение последних катионов Na^+ на NH_4^+ сопровождается образованием очень слабых кислотных центров. Морита и сотр. [102] исследовали влияние $T_{\text{акт}}$ на общую кислотность цеолита NH_4Y со степенью обмена 90%. Они показали, что если кислотность оценивать по концентрации центров с силой $H_0 \leq 3,3$, то зависимость кислотности от $T_{\text{акт}}$ ($300\text{--}700^\circ$) выражается кривой с максимумом при $T_{\text{акт}} = 450^\circ\text{C}$, а максимальная кислотность равна 4,5 мэкв/г. Это как будто противоречит результатам Икемото и сотр. [103], которые не наблюдали максимума и получили более низкую величину кислотности (2,5 мэкв/г). Однако в тех случаях, когда группа Морита измеряла кислотность по концентрации более сильных центров ($H_0 \leq +1,5$, $H_0 \leq -3,0$ и $H_0 \leq -5,6$), то и у них величина кислотности снизилась до 2,5 мэкв/г и оставалась почти постоянной при $T_{\text{акт}} = 350\text{--}600^\circ\text{C}$. (Можно напомнить, что максимальная расчетная кислотность полностью декатионированного цеолита состава $(\text{H}_2\text{O})(\text{Al}_2\text{O}_3)(\text{SiO}_2)_{4,8}$ равна 4,4 мэкв/г.) Образцы испытывали в реакции алкилирования бензола этиленом при 300°C , активность определяли по максимальному превращению за время, прошедшее после окончания периода разработки до начала периода дезактивации катализатора. По мере уменьшения содержания натрия активность декатионированных образцов, прогретых при постоянной $T_{\text{акт}}$, вначале увеличивалась слабо, а при больших степенях замещения натрия более резко, т. е. так же, как это отмечали другие авторы. У цеолита NH_4Y (90%) на кривой, построенной в координатах активность — $T_{\text{акт}}$, наблюдается максимум при 450°C , а по форме эта кривая очень напоминает кривую изменения общей кислотности. Однако экстраполяция конверсий в крекинге кумола при 250°C на нулевое время показала, что активность не зависела от $T_{\text{акт}}$ в интервале $450\text{--}550^\circ\text{C}$ и поэтому ее можно коррелировать не с общей кислотностью, а только с числом центров, для которых $H_0 < -3,0$. Наконец, при изучении изомеризации и переалкилирования *o*-ксилола обнаружилось, что активность цеолитов в этих конкурирующих реакциях различным образом связана со степенью обмена. Активность в трансалкилировании хорошо коррелирует с изменением общей кислотности, а активность в изомеризации — только с числом центров с $H_0 \leq -3,0$. При высоких степенях обмена трансалкилирование преобладает над изомеризацией.

Будар и сотр. [104] измерили при $25\text{--}392^\circ\text{C}$ изотермы адсорбции сильного основания (аммиака) на образце NH_4Y (70%), активированном при температуре $>360^\circ\text{C}$. Постепенное падение изостерических теплот адсорбции от ~ 37 до ~ 11 ккал/моль по мере заполнения поверхности указывает на неоднородность кислотных центров. А еще раньше Венуто и сотр. [61] обнаружили, что если цеолит HY обработать в обычных условиях сухим аммиаком и затем такой образец NH_4Y подвергнуть программированному нагреву, то аммиак десорбируется в два этапа с энергиями активации 22 и 15 ккал/моль.

Опубликована методика количественного химического определения различных ОН-групп [105]. При обработке цеолита алюмогидридом лития определяется количество H_2 , которое выделяется при взаимодействии LiAlH_4 с доступными для него молекулами H_2O или кислотными ОН-группами. Затем титрованием реактивом Фишера в этих же образцах можно определить содержание молекул H_2O . Разность полученных величин дает число кислотных центров в больших полостях цеолита.

Подводя итог рассмотренным работам, можно сделать вывод, что прошедшие термическую обработку образцы цеолита NH_4Y содержат кислотные центры различной силы. Относительно зависимости числа и силы этих центров от степени обмена и $T_{\text{акт}}$ единого мнения пока нет [98, 102, 103]. Попытки выявить корреляции между активностью и измеряемой кислотностью [98, 102] оказались плодотворными, но при этом возник ряд противоречий, для устранения которых необходимы дальнейшие исследования. Кстати сказать, при изучении кислотности цеолитов в них не обнаружено центров более сильных, чем в аморфных алюмосиликатах.

Роль соотношения кремний/алюминий. До сих пор мы рассматривали исключительно цеолит Y с соотношением $\text{Si}/\text{Al} \approx 2,5$. Цеолит NH_4X изучен значительно меньше, отчасти это обусловлено тем, что он значительно менее стабилен, особенно при высоких степенях обмена. Титрование с индикаторами Гаммета показало, что после термообработки цеолит NH_4X значительно уступает цеолиту Y как по числу, так и по силе кислотных центров [98, 103], хотя из-за более высокого содержания алюминия в цеолите Y больше ионов NH_4^+ . Каталитическая активность HX обычно ниже, чем у HY . Так, например, в присутствии активированных в токе гелия при 450°C цеолитов NH_4X и NH_4Y с большими степенями обмена был проведен крекинг кумола [106]. Во всем испытанном интервале температур реакции ($300\text{--}450^\circ\text{C}$) активность катализаторов увеличивалась с ростом соотношения Si/Al от 1,25 к 1,6, 1,9, 2,3 и до 2,5. Образцы цеолитов Y сохраняли активность и при более высокой температуре термообработки (до $T_{\text{акт}} \sim 750^\circ\text{C}$), а цеолиты X теряли активность при $T_{\text{акт}} \sim 550^\circ\text{C}$.

Серия цеолитов NH_4X и NH_4Y с различной степенью обмена, прошедших термообработку при 465°C в токе водорода, была испы-

тана в крекинге изооктана [98]. Замещение первых 40% катионов постепенно увеличивало активность катализаторов обоих типов примерно в одинаковой степени. Однако более глубокое замещение сказывалось уже по-разному: активность цеолитов Y продолжала увеличиваться, а активность цеолитов X начинала снижаться. К сожалению, приведенные в работе данные не позволяют решить, чем обусловлены пониженная кислотность и активность цеолитов X: уменьшением силы кислотных гидроксильных групп при снижении соотношения Si/Al [98], падением устойчивости каркаса к действию термообработки или более легким дегидроксилированием?

Извлечение алюминия из каркаса путем обработки цеолитов Y хелатообразующими агентами увеличивает соотношение Si/Al и повышает стабильность кристаллической решетки. В работе [98] была исследована каталитическая активность в крекинге изооктана серии цеолитов $\text{Na}(\text{NH}_4)\text{Y}$ с различным содержанием натрия и алюминия. До тех пор пока из цеолитов удалялось не более 33% алюминия, т. е. в элементарной ячейке оставалось 37–38 атомов Al, кривая зависимости активности от содержания Na^+ в элементарной ячейке (э. я.) совпадала с аналогичной кривой, полученной для исходного цеолита. Однако при более глубоком dealюминировании активность падала. Бартомеф использовала эту закономерность для подтверждения уже рассмотренного выше предположения о том, что около 33% атомов Al, легко удаляемых из каркаса, не способны образовывать сильные кислотные и высокоактивные центры после обмена связанных с ними катионов Na^+ на NH_4^+ -ионы и последующего дезаммонирования.

Японские исследователи [107] использовали ЭДТА для приготовления серии dealюминированных образцов цеолита Y с соотношением $\text{Si}/\text{Al} > 2,5$ и изучали влияние удаления Al на активность в крекинге кумола. Рост активности, а также увеличение концентрации брэнстедовских кислотных центров, определенных по адсорбции пиридина, наблюдались вплоть до $\text{Si}/\text{Al} \sim 4$. Таким образом, хотя число тетраэдров с атомами Al падало, количество доступных OH-групп, очевидно, увеличивалось. Этот результат трудно объяснить, исходя из общих особенностей структуры цеолитов.

Аммонийные и водородные формы морденита и других цеолитов. Морденит характеризуется более высоким (~ 5) соотношением Si/Al, чем цеолит Y, и пористая структура морденита образована параллельными двумерными каналами, минимальные размеры которых $\sim 6 \times \sim 7$ Å меньше, чем входные окна в большие полости цеолита Y (~ 8 Å). При нагревании NH_4^+ -формы морденита сначала происходит разложение иона аммония, а затем дегидроксилирование. Данные термогравиметрического [70] и дифференциально-термического [72] анализов показали, что оба эти процесса идут в мордените при более высоких, чем в NH_4Y , температурах и могут частично перекрываться. Поэтому получить H-морденит, не содержащий

остаточный азот, но не затронутый дегидроксилированием, труднее, чем получить такой же цеолит Y. Так, например, образцы морденитов, содержащие как протоны (см. ниже), так и ионы NH_4^+ , сохраняют заметные количества N даже после 8-часового прокалывания при 525°C на воздухе [108].

В отличие от фожазитов морденит устойчив в растворах кислот и его можно декатионировать прямым обменом Na^+ на протоны. Однако декатионирование путем разложения NH_4 -формы остается распространенным методом, так как при обработке кислот часть алюминия также может удалиться.

Полосы поглощения колебаний OH-групп в H-мордените проявляются при 3650 и 3610 см^{-1} , их интенсивность уменьшается при $T_{\text{акт}} \geq 450^\circ\text{C}$ [109]. Способность OH-групп с частотой 3610 см^{-1} протонировать молекулы адсорбированного пиридина и отсутствие изменений полосы при 3650 см^{-1} при адсорбции пиридина позволило отнести низкочастотную полосу к гидроксильным группам в больших 12-членных каналах, а высокочастотную — к OH-группам в узких 8-членных каналах. Однако данные по соотношению брэнстедовской и льюисовской кислотности, полученные из ИК-спектроскопических исследований адсорбированного пиридина, довольно противоречивы. Карге [109] обнаружил присутствие кислотных центров Льюиса на образцах, прокаленных всего лишь при 300°C , тогда как Яшима и Хара [110] говорят об отсутствии льюисовских центров на морденитах даже после активации при 500°C , а Кеннингс [111] обнаружил в спектре пиридина, адсорбированного на H-мордените, две разделенные полосы, приписываемые взаимодействию пиридина с льюисовскими кислотными центрами двух типов (ср. с [112]). Кроме того, когда Карге [109] построил кривые, показывающие влияние $T_{\text{акт}}$ на интенсивность полосы при 3610 см^{-1} и полосы иона пиридиния и на каталитическую активность в алкилировании бензола этиленом при 102°C , все эти кривые почти полностью совпали. Измерение кислотности с помощью индикаторов Гаммета могло бы внести большую ясность, но оно может оказаться трудным из-за ограниченной диффузии индикаторов в каналы морденита.

Известно [113], что после декатионирования путем прямого обмена на протон или через NH_4^+ -форму мордениты во многих каталитических реакциях активнее цеолитов HY. Так, Бенеси [70] сравнил зависимости активностей от $T_{\text{акт}}$ образцов NH_4^+ -формы морденита и цеолита NH_4Y с высокими степенями замещения. В переалкилировании толуола при 400°C максимальная конверсия на мордените была в 8–10 раз выше, чем на цеолите Y, причем у морденита она достигается при $T_{\text{акт}} = 700^\circ\text{C}$, а у цеолита Y при 600°C (ср. также с [110]). В реакции крекинга *n*-бутана и *n*-пентана при 400°C NH_4^+ -морденит очень активен в таких условиях, когда над NH_4Y превращения не наблюдалось. С увеличением $T_{\text{акт}}$ от 700 до 800°C морденитный катализатор полностью утрачивал активность, однако

после обработки небольшими количествами H_2O активность его полностью восстанавливалась, что свидетельствует об обратимости дегидроксилирования. Для полной дезактивации Н-морденита достаточно затратить всего $1/5$ часть молекул NH_3 , необходимых для перевода Н-морденита в исходную NH_4^+ -форму. Сопоставляя эти данные с результатами исследования каталитической активности, Бенеси [71] заключил, что хотя активность катализатора обусловлена присутствием бренstedовских центров, каталитически активна только часть из них. Гопкинс [72] также отмечал увеличение активности NH_4 -морденита в крекинге *n*-гексана ($350^\circ C$) при увеличении $T_{акт}$ от 350 до $500^\circ C$, однако, по его данным, активность Н-морденита, полученного кислотной обработкой, оставалась в этом температурном интервале активации постоянной. Этот результат подтверждает необходимость полного удаления NH_3 со всех бренstedовских центров для достижения максимально возможной активности. Однако Беккер и соавторы [114], изучая алкилирование бензола этиленом при $102^\circ C$, пришли к выводу, что и образцы Н-морденита необходимо откачивать в вакууме по крайней мере при $450^\circ C$, чтобы получить максимальную активность. По их мнению, причина пониженной активности при меньших $T_{акт}$ заключается в неполной дегидратации. Это положение было доказано присутствием в ИК-спектрах полос колебаний H_2O на образцах, тренированных в более мягких условиях. Подобные разногласия могут быть также обусловлены [114] недостаточной длительностью обработки цеолитов. Возможно также, что сравнение катализаторов [72] по очень высоким конверсиям сглаживает существующие различия в активности.

Хэнсфорд и Уорд [2] изучали каталитическую активность многих цеолитов, предвительно активированных при $480^\circ C$, в реакции изомеризации *o*-ксилола и пришли к выводу, что независимо от способа получения Н-морденит является наиболее активным цеолитом: В частности, при сравнении констант скоростей реакции первого порядка Н-морденит оказался в 20 раз более активным, чем НУ. Авторы работы [115] установили, что Н-морденит с добавкой или в отсутствие металлического палладия по активности в гидроизомеризации *n*-пентана и *n*-гексана превосходит НУ. Однако для *n*-гептана порядок активности катализаторов был обратным, что, видимо, является одним из примеров общей закономерности [113], согласно которой при взаимодействии с более высокомолекулярными компонентами Н-морденит теряет свои преимущества перед НУ. Объясняется это, вероятно, меньшей доступностью каналов морденита для диффундирующих молекул, а также его дезактивацией в ходе превращений различных углеводородов. Уникальная способность Н-морденита к гидроизомеризации парафинов даже в отсутствие добавок благородного металла была отмечена также в работах Миначева и сотр. [116]. На серии образцов с различной степенью обмена Na^+ на NH_4^+ , активированных при $520^\circ C$ на воздухе, они

получили линейную зависимость степени превращения циклогексана в метилциклопентан от степени декатионирования. Основываясь на этой зависимости, Миначев и соавторы пришли к выводу, что в мордените каталитически активные центры однородны, а сила различных кислотных центров почти одинакова. Поскольку при изучении НУ были выдвинуты другие представления, необходимы более детальные исследования.

В настоящее время наиболее правдоподобным объяснением более высокой по сравнению с НУ активности Н-морденита является увеличение силы кислотных центров с ростом Si/Al , которое с избытком компенсирует уменьшение общего числа OH -групп. Однако и такой структурный подход необходимо более убедительно обосновать.

В работе [117] сравнивается зависимость активности Н-морденита и НУ в крекинге кумола, проводимом в импульсном микрореакторе, от числа импульсов. Как оказалось, за первые несколько импульсов активность НУ не меняется, а активность Н-морденита снижается больше чем вдвое. Этот пример наглядно иллюстрирует склонность морденитов к быстрой дезактивации. Полимеризация олефинов и образование при этом нелетучих продуктов уплотнения («кокса»), откладывающихся в порах катализаторов, наблюдается на всех цеолитах, содержащих кислотные центры, но на мордените эти процессы протекают особенно интенсивно из-за узкого размера каналов и двумерной пористой структуры. Образование продуктов уплотнения препятствует доступу реагирующих молекул ко всей активной поверхности.

Ряд работ посвящен изучению каталитических свойств образцов, полученных при постепенном удалении алюминия из Н-морденита путем обработки растворами кислот. Изменение каталитических свойств цеолитов при dealюминировании пока трудно объяснить структурными особенностями, так как мы еще слишком мало знаем о том, какое влияние на структуру оказывает постепенное увеличение соотношения Si/Al . Активность в крекинге *n*-гексана проходит через максимум при $Si/Al=9$ [118]. Аналогичную зависимость, т. е. увеличение активности с ростом Si/Al от 5–6 до 10 и затем падение активности при более высоких соотношениях, наблюдали Пигузова и соавторы [119]. Подобную экстремальную зависимость можно объяснить увеличением силы кислотных центров и параллельным уменьшением общего их числа. Однако результаты более поздних исследований [120] говорят о том, что подобные выводы надо делать с большой осторожностью. Сравнение двух катализаторов крекинга кумола, проводимого при $360^\circ C$, образца Н-морденита, содержащего 11,2% Al_2O_3 , и почти полностью dealюминированного образца, в котором было всего 0,1% Al_2O_3 , показало, что в зависимости от типа реактора и условий реакции образец с очень высоким соотношением Si/Al (~ 500) можно считать более активным, чем исходная Н-форма, равным по активности и менее активным. При сравнении в диффе-

рещиональном реакторе, где слой катализатора сильно разбавлен, относительные превращения в начальный период равны 0,002 и 0,018 соответственно. Таким образом, в наиболее благоприятных для определения истинной активности условиях деалюминированный образец менее активен, хотя, если учесть, что по составу это практически чистый кремнезем, степень превращения довольно значительна. В опытах с неразбавленными катализаторами в интегральном проточном реакторе относительные начальные превращения составляли соответственно 0,385 и 0,410. Такое нивелирование активности, по мнению авторов, связано не с природой активных центров, а с возникающими в этих условиях диффузионными ограничениями. Наконец, после того как через слой I г катализатора в интегральном реакторе было пропущено 100 г кумола, относительная конверсия оказалась соответственно равной 0,36 и 0,24. В этом случае большей активностью отличался деалюминированный цеолит, который дезактивировался медленнее, чем исходная H-форма. Экстремальная зависимость активности морденитов от соотношения Si/Al, неоднократно описанная в литературе, по представлениям авторов работы [120], объясняется главным образом тем, что при деалюминировании облегчается диффузия органических соединений, число же и сила кислотных центров особой роли не играют. Аналогичная трактовка результатов по крекингу кумола предложена в работе [121].

Увеличение скорости диффузии в результате кислотной обработки морденита доказано измерением уширения хроматографических пиков при пропускании азота в токе гелия через колонку с H-морденитами. Однако необходимо заметить, что найденное авторами увеличение скорости диффузии вполне может быть вызвано удалением остаточных катионов Na из каналов, а не деалюминированием, поскольку декатионирование путем разложения NH_4 -формы при 500°C также облегчает диффузию. Крекинг *n*-гексана был проведен не только в непрерывном, но и в импульсном режиме [118]. Результаты соответствовали кинетике реакций первого порядка, скорость которых экспоненциально уменьшается во времени. Константы начальных скоростей для деалюминированных морденитов, содержащих 9,08, 3,64 и 2,31% Al_2O_3 (0,77, 0,11 и 0,16% Na_2O), были равны соответственно 40,2, 7,8 и $2,5 \text{ г}^{-1}$. Отсюда следует, что уменьшение числа активных центров не компенсируется некоторым облегчением диффузии и снижением дезактивирующего действия остаточных катионов Na. К опубликованным в литературе данным по активности H-морденитов надо относиться с большей осторожностью, поскольку они могут быть искажены дезактивацией катализаторов во времени, а иногда и диффузионными ограничениями. Правда, такие осложнения в фожазитах проявляются в значительно меньшей степени, поэтому представление о том, что H-морденит в целом более активен, чем HY, от этого не изменится. Все изложенное подтверждает вывод о более высокой активности H-морденита и большей силе

его кислотных центров, хотя число этих центров в цеолите HY выше.

Показана высокая каталитическая активность цеолитов группы эрионит — оффретит — Линде T [122—124], но в этих работах основное внимание уделено исследованию молекулярно-ситовых необычных диффузионных эффектов в каталитических превращениях. Опубликованы данные по каталитическим свойствам водородных форм цеолитов омега [125], клиноптилолита [126] и L [72].

Цеолиты с многозарядными обменными катионами. *Электростатические поля и кислотность.* Самые ранние представления о каталитическом превращении углеводородов на цеолитах содержатся еще в первой работе, выпущенной в 1960 г. исследовательской группой фирмы Union Carbide [4]. В качестве модельной реакции была выбрана скелетная изомеризация *n*-гексана под давлением водорода при $350\text{--}400^\circ\text{C}$. Катализаторами служили цеолиты с 0,5% Pt. Авторы обратили внимание, что активность катализатора в этой реакции, протекающей по карбониево-ионному механизму, обусловлена не только декатионированием, но и обменом Na^+ на многозарядные катионы Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Ce^{3+} , Al^{3+} , Ce^{4+} и Th^{4+} , т. е. на такие ионы, которые, как считалось, отравляют алюмосиликатные катализаторы крекинга. Оказалось, что у активированных аммонийных форм каталитическая активность появляется уже после 10%-ного обмена, превращение над Ca^{2+} -формой было значительным только после того, как степень обмена превысила 40%. Цеолиты Y были более активны, чем X. Была предложена гипотеза, согласно которой активность катализатора определяется существованием нескомпенсированных электростатических зарядов, возникших из-за того, что один двузарядный катион не может образовать эквивалентные связи с двумя заряженными тетраэдрами AlO_4 . Такое разделение зарядов должно становиться все более эффективным по мере увеличения расстояния между соседними атомами алюминия, т. е. при переходе от цеолитов X к цеолитам Y.

Механизм возникновения электростатических полей был впоследствии уточнен Пикертом, Рабо, Демпси и Шомейкером [80] после того, как были получены новые данные по изомеризации *n*-гексана (с добавкой и без добавки Pt) и крекингу кумола над катализаторами, прогретыми при 500°C , а также проведены более детальные структурные исследования. Активность катализаторов уменьшалась в ряду $\text{MgY} > \text{CaY} > \text{SrY} > \text{BaY} > \text{NaY} \sim$ алюмосиликат, т. е. активность цеолитов, содержащих катионы группы IIА, увеличивалась с уменьшением ионного радиуса катиона. Рассмотрение трехмерной структуры цеолита CaY [127] показало, что она отличается более резкой локализацией зарядов, так как каркас этого цеолита является более жестким, чем сочленение тетраэдров в аморфном алюмосиликате. Согласно количественным расчетам, ион Ca, занимающий место S_{II} в фожазите с соотношением $\text{Si}/\text{Al} = 2,0$, должен нести полный поло-

жительный заряд, а место S_{II} , свободное от катиона, — полный отрицательный заряд. В результате более детальных количественных расчетов был построен профиль электростатического потенциала поля вдоль сечения каркаса цеолита. В соответствии с результатами расчетов молекула, удаленная на 2 Å от иона Ca^{2+} в положении S_{II} , должна подвергаться воздействию поля с градиентом потенциала 6,3 В/Å. (Величина потенциала вблизи незанятых мест была меньше, однако Исаков, Клячко и др. [128] предположили, что каталитическая активность связана с действием центров, свободных от катионов.) Существование электростатических взаимодействий между катионами и адсорбатами было установлено ИК-спектроскопически при адсорбции CO [129], CO_2 [130] и пиридина [131]. Эти взаимодействия обуславливают различие теплот смачивания дегидратированных цеолитов неполярными (гексан) и полярными (нитропропан) растворителями [132].

Для объяснения каталитических данных авторы работы [80] предложили следующий порядок замещения катионов:

1) При обмене первых 40% катионов двузарядные ионы занимают более выгодные места S_I и не взаимодействуют с реагирующими молекулами в больших полостях.

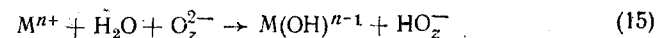
2) Когда степень замещения превышает 40%, появляются катионы в местах S_{II} , напряжение возникающих при этом электростатических полей достаточно для сильной поляризации связи $C-N$ до $C^{\delta+}-N^{\delta-}$ и генерирования ионов карбония.

3) Интенсивность полей растет с увеличением e/r ; этой закономерности соответствует ряд активности, установленный для катионов группы IА.

Почти одновременно были опубликованы результаты измерения каталитической активности цеолитов X с двузарядными катионами [5, 133]. При крекинге парафинов и кумола CaX более активен, чем NaX и аморфный алюмосиликат, и в присутствии CaX образуются продукты, типичные для реакций, протекающих по карбониево-ионному механизму. В то же время NaX по активности в крекинге парафинов близок к алюмосиликату, но состав продуктов говорит о радикальном механизме реакции (см. ниже). Исследовательская группа фирмы Mobil Oil [134] впервые привела примеры молекулярно-ситовых эффектов в катализе на цеолитах и указала, что превращения на цеолитах происходят во внутрикристаллическом пространстве. Так, например, узкопористый цеолит CaA катализирует крекинг *n*-гексана, но в крекинге 3-метилпентана активность не проявляет, поскольку разветвленные углеводороды не могут проникнуть в узкие поры этого цеолита. Таким образом, по сравнению с сильно развитой внутренней поверхностью полостей и каналов (600–900 м²/г) внешняя поверхность цеолитов весьма невелика и в катализе она роли не играет.

ИК-спектроскопические исследования [131, 135–142] дегидрати-

рованных при $\sim 500^\circ C$ цеолитов с обменными многозарядными катионами показали, что в этих цеолитах содержатся ОН-группы, присутствие которых трудно предвидеть, если исходить из самых общих структурных свойств. В ИК-спектрах проявляется ряд полос поглощения гидроксильных групп; наиболее характерны полосы с частотами 3690, 3650, 3600, 3550 см⁻¹. Особый интерес представляют полосы при 3650 см⁻¹, потому что приписываемые ей гидроксильные группы, подобно аналогичным ОН-группам в НУ, ведут себя как бренстедовские кислоты по отношению к азотистым основаниям. В настоящее время принят механизм, впервые предложенный Планком [143], согласно которому эти структурные гидроксильные группы образуются в процессе дегидратации в результате гидролиза слабоэкранированных катионов:

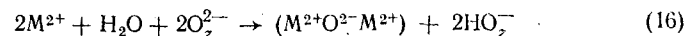


В этой реакции ион кислорода в цеолите обозначен символом O_z^{2-} , хотя, разумеется, полной локализации зарядов не происходит. В процессе гидролиза эффективный заряд катиона уменьшается и освобождается протон, который, взаимодействуя с ближайшим атомом кислорода решетки, образует гидроксильную группу. Планк [143] и Хиршлер [83, 144] считают, что эти гидроксильные группы обладают кислотностью и, подобно бренстедовским центрам в цеолитах НУ, являются носителями каталитической активности. Уорд [131] показал, что концентрация бренстедовских центров, измеренная методом ИК-спектроскопии по адсорбции пиридина на серии цеолитов $Mg...BaY$ со степенью обмена 77–93%, вакуумированных при $500^\circ C$, обратно пропорциональна радиусам катионов. Она хорошо коррелирует как с вычисленным зарядом электростатического поля, так и с каталитической активностью. Следовательно, электростатическое поле, образованное под действием катионов, играет определенную роль в катализе, но, как отмечается в работе [145], «в первую очередь под воздействие высокого потенциала поля катионов попадают не органические молекулы реагентов, а молекулы адсорбированной воды, которые еще на стадии активации катализаторов подвергаются диссоциации». Другими словами, каталитически активны не сами многозарядные катионы, доступные для реагирующих молекул, а центры, которые они способны генерировать.

По мнению Болтона [139], образование некоторой части ОН-групп в редкоземельных обменных формах цеолита Y происходит в результате прямого обмена катионов Na^+ на ионы H_3O^+ в процессе введения редкоземельных катионов, поскольку ионный обмен, чтобы избежать осаждения солей редкоземельных элементов, проводят в кислой среде (рН $\sim 4,5$).

Не решен вопрос, следует ли отнести полосу при 3600 см⁻¹ в ИК-спектрах к ОН-группам, связанным с катионами [145], либо к ОН-группам, образовавшимся в dealюминированных участках кар-

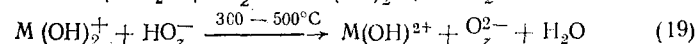
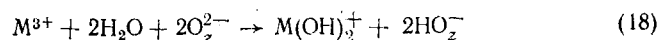
каса [141]. Джекобс и Уттерховен [141] предполагают, что гидролиз катионов приводит к образованию пары катионов, связанных мостиковым кислородом, и поэтому этот процесс лучше описывать уравнением (16), а не (15):



Впервые на возможность образования пары редкоземельных катионов, связанных общей гидроксильной группой [реакция (17)], указали Рабо и сотр. [140], которые также отметили стабилизирующее



влияние этой группировки на общую структуру цеолита. Согласно данным [147, 148], гидролиз трехзарядных катионов может протекать и другим путем [уравнения (18) и (19)]. Однако вне зависимости от того, какими химическими реакциями сопровождается гидролиз,



существование структурных кислотных ОН-групп можно считать доказанным.

Анжелл и Шеффер [135] исследовали методом ИК-спектроскопии цеолиты Y, содержащие двузарядные катионы, и установили, что у образцов, вакуумированных при медленном подъеме температуры до 500°С, полоса при 3650 см⁻¹ в спектрах более интенсивна, чем у тех же цеолитов, дегидратированных быстрым нагреванием. Отсюда следует, что дегидратация и гидролиз катионов протекают одновременно и способностью генерировать ОН-группы обладает только часть катионов. Таким образом, оказалось, что и в этом случае число каталитически активных центров зависит от способа активации образцов. Найдено также, что напуск паров H₂O при 260°С на активированный цеолит CaY, содержащий адсорбированный пиридин, приводит к росту концентрации иона пиридиния [60]. Промотирующее влияние воды следует учитывать при проведении каталитических опытов на регенерированных катализаторах, т. е. на образцах, подвергнутых термопаровой обработке (см. также [149]). Анжелл и Шеффер [135] обнаружили небольшое изменение величины γ_{OH} у различных катионов; в ряду NaY (некоторый дефицит катионов), BaY, CaY, MgY и HY γ_{OH} равна 3652, 3647, 3645, 3643 и 3636 см⁻¹ соответственно. Авторы работы [137] попытались связать величину γ_{OH} для данного катиона с его сродством к электрону. Представление о такой корреляции Ричардсон [85] использовал для обоснования предположения о том, что кислотность ОН-групп зависит от поляризующего действия катионов, подобно тому как в водородных формах кислотность гидроксильных групп увеличивается под влиянием соседних льюисовских центров. Кроме того, он предположил отнести полосу при 3650 см⁻¹ к ОН-группам различной

кислотности, а увеличение кислотности коррелировать со снижением величины γ_{OH} . Однако, как будет показано ниже, есть основания считать, что цеолит PЗЭ-Y имеет более сильные кислотные центры, чем HY, хотя γ_{OH} у первого цеолита выше (3640 см⁻¹) [140].

При изучении адсорбции пиридина Уорд [131] не смог обнаружить льюисовских кислотных центров на ионообменных щелочноземельных формах цеолита Y, прогретых при 500°С, хотя в спектрах присутствовали полосы пиридина, координационно связанного с катионами. Прогрев при 650°С привел к удалению ОН-групп, потере брэнстедтовских кислотных центров, способных протонировать пиридин, и к появлению в спектрах полос, относимых к пиридину, адсорбированному на льюисовских центрах. Эти опыты подтвердили выводы авторов работы [80], которые исходя из того, что при прогревании цеолита при 500–1000°С наблюдается потеря веса, пришли к выводу, что цеолиты с многозарядными катионами, так же как и аммонийные формы, при высоких температурах подвергаются дегидроксилированию. Хотя механизм дегидроксилирования, как и гидролиза, пока до конца неясен, все же можно предположить, что при этом не просто протекает реакция, обратная гидролизу [т. е. реакции (15)], а происходит удаление атома кислорода из каркаса и образование трехкоординированного атома Al.

Применение гамметовских и арилметанольных индикаторов для определения числа и силы кислотных центров показало, что CaX обладает значительной кислотностью; в нем содержатся центры, кислотность которых выше, чем у 50% H₂SO₄, а на NaX кислотности не обнаружено [83]. Бомон и сотр [99] провели сравнительное изучение кислотности образцов CaY, LaY и NaY. Они определили число центров, кислотность которых выше, чем у 50% H₂SO₄. На NaY таких центров не обнаружено; в элементарных ячейках цеолита CaY, активированного при 550°С, их около 15, у LaY, активированного при 300°С, около 20, а у LaY, прогретого при 550°С, около 11. После обратного обмена ионов Ca²⁺ и La³⁺ на NH₄⁺ и последующей термообработки число кислотных центров увеличивалось. Согласно данным работы [103], общая кислотность цеолита CaY со степенью обмена 85% составила 2,2–2,5 мэкв/г; причем почти для всех центров независимо от выбранной в интервале 300–600°С температуры прогревания $H_0 \leq -8$. Такая кислотность может развиться только при условии, что все катионы Ca²⁺ полностью гидролизированы в соответствии с уравнениями (15). Для CaX как общая кислотность, так и число центров с $H_0 \leq -8$ были значительно ниже. На образце LaY с высокой степенью обмена были обнаружены центры с $H_0 \leq -12,8$, тогда как у HY кислотность никогда не была сильнее, чем $H_0 \leq -10,8$ (ср. [106]). Опубликованы данные [97] о более узком распределении кислотности, т. е. о большей силе кислотных центров у ионообменных форм цеолитов Y с многозарядными катионами по сравнению с соответствующими цеолитами X. В рабо-

те [148] сравнивается кислотность цеолитов X и Y в редкоземельной форме, однако при этом использовались индикаторы, нечувствительные к центрам с $H_0 \leq -8$; авторы работы обнаружили, что у цеолита X кислотность выше, чем у цеолита Y. Это противоречит данным других исследователей [150] о кислотности фожазитов с двухзарядными катионами. Кислотность падает при термopаровой обработке в интервале 600–700°С [148].

Роль условий активации цеолитов. Гопкинс [72] установил, что увеличение $T_{\text{акт}}$ CaY (72%) в токе гелия от 350 до 450°С приводит к тому, что активность цеолита при крекинге *n*-гептана, измеренная по выходу C_3 -углеводородов, падает с 8% практически до нуля. В другой реакции — крекинге кумола — были исследованы образцы CaY с разной степенью обмена (92,9 и 94,3%) и различным соотношением Si/Al (2,5 и 1,9). Максимальное превращение наблюдалось на образцах, активированных при 450–500°С, при более высоких $T_{\text{акт}}$ активность цеолитов снижалась, цеолит с более высоким соотношением Si/Al активен даже при $T_{\text{акт}}$ около 800°С [106]. Такое изменение активности авторы объясняют уменьшением легкости дегидроксилирования из-за падения плотности гидроксильного покрова с увеличением соотношения кремния и алюминия.

Рабо и Пудма [14] изучали крекинг кумола и изотопный обмен бензола и дейтеробензола при 325°С над цеолитом CaY (83%) и показали, что активность цеолита в обеих реакциях резко падала с повышением $T_{\text{акт}}$ от 550 до 700°С. Подобные исследования были проведены и для редкоземельных форм цеолитов Y. В крекинге *n*-гептана над LaY (64%) активность достигала максимума (22 моль C_3 -углеводородов на 100 моль *n*-гептана) при $T_{\text{акт}} = 350^\circ\text{C}$ и снижалась почти до нуля при $T_{\text{акт}} = 650^\circ\text{C}$ [72]. Цеолит LaY (86%) оказался более активным, чем CaY, и в крекинге и в изотопном обмене дейтерия с бензолом при всех использованных $T_{\text{акт}}$, причем с ростом температуры прогревания активность падала [14]. В одной из первых работ по изучению зависимости активности от $T_{\text{акт}}$ было установлено, что в алкилировании бензола этиленом (177°С) максимумы на кривых для P3Э-Y, P3Э-X и NH₄Y приходятся на $T_{\text{акт}}$, равную ~250, ~400 и ~600°С соответственно [78]. Из данных этой работы можно сделать вывод, что сравнивать активности ряда катализаторов при единственном значении $T_{\text{акт}}$ опасно. В зависимости от выбранной величины $T_{\text{акт}}$ любой из трех рассмотренных катализаторов можно считать наиболее активным.

Рабо и сотр. [140] обратили внимание, что дегидроксилирование LaY, которое, судя по ИК-спектрам, происходит главным образом в интервале 550–700°С, сильно снижает активность цеолита в изомеризации и крекинге *n*-бутана при 450–550°С, но несколько увеличивает активность его в жидкофазном алкилировании толуола пропиленом при 100°С. Такое разное воздействие $T_{\text{акт}}$ на каталитические свойства можно связать с участием в обеих реакциях активных

центров различной природы, хотя не исключено, что алкилирование протекает в диффузионной области [11] и природа центров оказывает на нее небольшое влияние. Падение каталитической активности до нуля при повышении $T_{\text{акт}}$ до 500°С было отмечено в реакции изомеризации и трансалкилирования 1-метил-2-этилбензола при 204°С [73]. Наконец, в крекинге *n*-гексана при 338°С над полностью обменным цеолитом LaX постепенное падение активности до полного исчезновения наблюдалось при температурах активации 338–550°С [151]. Подводя итоги, можно сделать такие выводы:

1) Цеолиты с многозарядными ионообменными катионами проявляют максимальную активность при меньших $T_{\text{акт}}$, чем NH₄Y. Возможно, это связано с тем, что для активации катионзамещенных цеолитов необходима только стадия дегидратации (во время которой происходит гидролиз), а разложения иона аммония проводить не нужно.

2) Активность катионзамещенных цеолитов падает с ростом $T_{\text{акт}}$ и, следовательно, с увеличением дегидроксилирования.

3) Величина $T_{\text{акт}}$, соответствующая полному исчезновению активности, может зависеть от типа модельной реакции. Бренстедовские кислотные центры, сила которых зависит от присутствия соседних катионов, очевидно, играют большую роль в катализе. Однако данных по структурным и каталитическим свойствам цеолитов при различных величинах $T_{\text{акт}}$ пока еще недостаточно, чтобы решить вопрос, определяется ли активность исключительно бренстедовскими OH-группами или же эти группы действуют в сочетании с трехкоординированными атомами Al. Пока можно сказать, что увеличение активности с повышением $T_{\text{акт}}$ от ~300 до 550°С, характерное для NH₄Y, для цеолитов Y, содержащих ионообменные многозарядные катионы, отчетливо не проявляется.

Роль степени обмена. По сравнению с аммонийными формами у цеолитов Y с многозарядными ионообменными катионами активность начинает появляться при значительно более высоких степенях обмена [4]. Подробные данные по этому вопросу содержатся в работах [9, 93, 97, 106, 128, 152]. При исследовании алкилирования бензола пропиленом при 200–300°С над цеолитами, активированными при 500°С, Миначев и сотр. [9, 128, 152] установили, что CaY проявляет значительную активность только после того, как степень обмена превысит 25%, а у CaX значительная активность наблюдается только при степени обмена выше 40%. Характер зависимости активности от степени обмена для цеолита CaY лучше всего можно было объяснить, исходя из предположения о том, что активность коррелируется не с числом центров S_{II} , в которых располагаются катионы Ca^{2+} , а с числом центров S_{II} , свободных от катионов. Незаполненные места S_{II} могли стать центрами локализации протонов, образовавшихся при гидролизе катионов Ca^{2+} . Для цеолита CaX предполагается обратная корреляция. Это предположение справедливо,

если допустить, что все катионы Ca^{2+} полностью замещают катионы Na^+ в местах S_1 , а такое идеальное распределение катионов едва ли возможно, особенно при высоких температурах [153]. Кривые зависимости активности от степени обмена для CaY в реакциях алкилирования бензола пропиленом при 200°C и пералкилирования толуола при 450°C практически идентичны. Активность в крекинге кумола на фожазитах с $\text{Si}/\text{Al}=1,6$, прогретых при 450°C , резко увеличивалась после обмена 50% катионов на Ca^{2+} и La^{3+} [106]; такой же характер имела зависимость активности образца LaX , прогретого при 600°C [97]. Для изомеризации и крекинга *n*-гексана над CaY [93] резкий подъем активности наблюдался при степени обмена 60–70%. Таким образом, высокие степени обмена, необходимые для достижения максимальной активности цеолитов X и Y с обменными многозарядными катионами, находятся в соответствии с предположением о том, что каталитически активные OH-группы образуются только при воздействии тех катионов, непосредственное окружение которых не соответствует их полной координации.

Роль природы обменного катиона. Сравнительному изучению каталитической активности цеолитов с различными многозарядными катионами посвящено большое число работ, часть из них мы уже обсудили. Результаты ряда исследований, которых мы не касались ранее, сведены в табл. 8-2. При интерпретации этих данных следует иметь в виду, что в большинстве случаев сравнение проводилось при единой $T_{\text{акт}}$, которая может и не быть оптимальной для всех сравниваемых катализаторов [78]; не одинаковы и степени обмена. Однако в общем как для цеолитов X, так и для цеолитов Y можно составить такой ряд: $\text{H}^+ > \text{PЗЭ}^{3+} >$ катионы IIА группы $>$ катионы IА группы. Точное соотношение между числом и силой кислотных центров, которое определяет этот ряд, пока не установлено. Эберли и Кимберлин [154] изучили цеолиты, содержащие катионы 11 индивидуальных редкоземельных элементов (3-я строчка в табл. 8-2) и установили приблизительную корреляцию между активностью и общей брэнстедовской кислотностью, измеренной по адсорбции пиридина. Однако разброс полученных величин был значительным, поэтому авторы пришли к выводу, что «все особенности каталитической активности нельзя объяснить только присутствием брэнстедовских центров».

Роль соотношения Si/Al . Сравнение данных, приведенных в табл. 8-2, а также результатов других опубликованных работ [4] показывает более высокую активность цеолита Y по сравнению с X. Более подробное сопоставление проведено в статьях [106, 160]. Активность в крекинге кумола при $300\text{--}400^\circ\text{C}$ у Ca -формы фожазита ($T_{\text{акт}}=450^\circ\text{C}$) резко возрастает с увеличением соотношения Si/Al от 1,25 до 2,3 и несколько снижается на образце с соотношением Si/Al 2,5 [106]. Активность в реакции изомеризации *o*-ксилола при $300\text{--}600^\circ\text{C}$ над Mg- и Ca-замещенными фожазитами непрерывно

Таблица 8-2

Сравнение активностей различных катионозамещенных форм цеолитов

Номер	Каталитическая реакция	Условия активирования	Ряды активности	Литература
1.	Изомеризация и трансалкилирование 1-метил-2-этилбензола, $200\text{--}450^\circ\text{C}$	540°C , H_2	$\text{MgY} > \text{CaY} > \text{BaY}$	155
2.	Изомеризация бутена-1, $0\text{--}300^\circ\text{C}$	420°C , вакуум	$\text{LaX} \sim \text{CeX} > \text{MgX} > \text{CaX} > \text{LiX} > \text{NaX}$	156
3.	Крекинг кумола, 274°C	538°C , воздух	$\text{HY} > \text{LaY} \sim \text{EuY} \sim \text{YbY} > \text{CeY} \sim \text{PrY} \sim \text{SmY} \sim \text{GdY} \sim \text{ErY} \sim \text{ThY} \sim \text{DyY}$	154
4.	Изомеризация циклопропана в пропилен, $200\text{--}400^\circ\text{C}$	500°C , He	$\text{MgX} > \text{CaX} \sim \text{LiX} > \text{BaX} \sim \text{NaX}$	157
5.	Изомеризация <i>o</i> -ксилола, $250\text{--}480^\circ\text{C}$	480°C , He	$\text{H-морденит} > \text{HY} > \text{PЗЭ} \cdot \text{Y} > \text{MgY} > \text{CaY} > \text{MgX} > \text{SrY} > \text{CaX}$	2
6.	Алкилирование бензола пропиленом, 320°C	500°C , воздух	$\text{CaY} > \text{HX} > \text{CaX} > \text{NaY}$	158
7.	Изомеризация бутена-1, 150°C	450°C , воздух	$\text{CeX} \sim \text{LaX} \sim \text{HX} > \text{CaX} \sim \text{MgX} > \text{NaX} > \text{KX}$	150
8.	Алкилирование бензола этиленом, 200°C	343°C , воздух	$\text{PЗЭ} \cdot \text{X} > \text{CaX} > \text{NaX}$	78
9.	Крекинг кумола, 260 и 450°C	500°C , вакуум	$\text{HY} > \text{MgY} > \text{CaY} > \text{SrY} > \text{BaY} > \text{NaY}$	131
10.	Изомеризация <i>o</i> -ксилола, $200\text{--}300^\circ\text{C}$	480°C , He	$\text{HY} > \text{PЗЭ} \cdot \text{Y} > \text{MgY} > \text{NaY}$	159
11.	Крекинг кумола, 436°C		$\text{LaY} > \text{CaY} > \text{HY}$	117

растет по мере увеличения Si/Al от 1,25 до 2,45, одновременно повышается и общая брэнстедовская кислотность [160]. Очевидно, на цеолите Y генерируется большее по сравнению с цеолитом X число кислотных OH-групп, хотя теоретически возможная концентрация гидроксильных групп в первом цеолите меньше.

Выше было уже показано, что H-морденит более активен, чем HY. Сравнение обменных форм этих цеолитов, содержащих многозарядные катионы, несмотря на ограниченность данных, свидетельствует о более высокой активности фожазитов. Например, переалкилирование толуола при 400°С выявило следующий ряд активности: H-морденит > HY ~ CeY > Се-морденит > CaY > Са-морденит. Такое понижение активности, возможно, связано с диффузионными затруднениями, сопровождающими появление обменных катионов в больших каналах морденита.

Аммонийные формы цеолитов, содержащие многозарядные катионы. При термическом разложении NH_4 -ионов в цеолитах образуется большое число OH-групп. При введении многозарядных катионов повышается устойчивость цеолитов к действию высоких температур и к обработке паром при высоких температурах, вероятно, это объясняется образованием пар катионов, связанных мостиковым кислородом. Получение катион-декаатионированных образцов позволяет одновременно использовать преимущества обоих типов модифицирования. Катион-декаатионированные цеолиты вводили уже в первые промышленные катализаторы крекинга [161].

Исследованию свойств цеолитов $Mg(NH_4)Y$ и $Ca(NH_4)Y$ посвящена серия работ Уорда и Хэнсфорда [15, 162–166]. Для удобства при сравнении за исходный образец принимается NH_4Y , а затем рассматривается влияние последовательного замещения катионов NH_4^+ на M^{2+} . По мере увеличения степени обмена, по данным ИК-спектроскопии [166], в спектрах образцов, активированных при 450°С, наблюдалось постепенное падение интенсивности низкочастотной полосы колебаний OH-групп; при степени замещения 60% она практически исчезает, а интенсивность высокочастотной полосы начинает уменьшаться только при более глубоком обмене. Одновременно в спектре адсорбированного пиридина появляется новая полоса, приписываемая координационной связи пиридина с доступными катионами. Адсорбция пиридина проходила на брэнстедовских центрах, а льюисовской кислотности обнаружено не было. Таким образом, первые катионы M^{2+} , вероятно, занимают места S_1 (согласно расчетным данным, из 28 обменных катионов M^{2+} 16 могут располагаться в местах S_1). В результате интенсивность полосы группы O_3-H снижается, но интенсивность полосы групп O_1-H при этом не меняется и общее содержание гидроксильных групп O_1-H определяется главным образом степенью разложения катионов NH_4^+ .

На этих же образцах при 260°С измерялась активность цеолитов в изомеризации о-ксилола [165]. Активность образца $Ca(NH_4)Y$

постепенно уменьшалась по мере того, как степень обмена на Ca^{2+} увеличивалась от нуля (для исходного NH_4Y) до ~55%, а когда по составу цеолит стал приближаться к Ca^{2+} -форме, снижение активности стало еще более резким. (Титрованием с гамметовскими индикаторами установлено, что в результате замещения NH_4^+ на Ca^{2+} общее число кислотных центров с силой $\geq 50\%$ H_2SO_4 уменьшилось [99].) Следовательно, активность определяется главным образом теми кислотными OH-группами, которые образуются в процессе разложения NH_4^+ -ионов, а не OH-группами, появляющимися в результате гидролиза катионов Ca^{2+} . Другими словами, если Ca^{2+} замещает Na^+ , они индуцируют активность цеолита, а при введении в NH_4^+ -форму ионы Ca^{2+} оказывают слабое дезактивирующее действие. Такое поведение катионов Ca^{2+} не соответствует отводимой иногда им роли каталитически-активных центров, так как снижение активности наиболее отчетливо проявляется в тот момент, когда увеличивается концентрация катионов Ca^{2+} в больших полостях.

При введении 40–60% Mg^{2+} активность цеолита увеличивается почти вдвое, но после того, как степень замещения превысит 60%, она резко падает. Это явление можно объяснить тем, что соседние катионы взаимодействуют с OH-группами, усиливая их кислотность и каталитическую активность, даже если они находятся в недоступных местах и не увеличивают общее число гидроксильных групп.

В работах [162, 163] исследуется влияние $T_{акт}$ на концентрацию OH-групп, их кислотность и активность цеолита $Mg(NH_4)Y$. По мере увеличения $T_{акт}$ интенсивность высокочастотной полосы OH-групп вначале увеличивается, затем при 425°С достигает максимального значения, вплоть до 575°С остается без изменения, а при более высокой температуре активации падает. Это показывает, что дегидроксилирование этого цеолита идет при более высоких температурах, чем дегидроксилирование NH_4Y . Однако интенсивность низкочастотной полосы в спектре $Mg(NH_4)Y$ уменьшается при меньших значениях $T_{акт}$. Брэнстедовская кислотность, измеренная по адсорбции пиридина, почти не меняется в этом интервале $T_{акт}$, а льюисовская кислотность увеличивается только при $T_{акт} \geq 600^\circ C$. Зависимость конверсии о-ксилола от $T_{акт}$ имеет вид кривой с резким максимумом при 570–580°С. В отличие от чистой аммониевой формы у цеолита $Mg(NH_4)Y$ снижение активности соответствует тому моменту, когда концентрация льюисовских центров только начинает возрастать. Поэтому Уорд [163] не стал рассматривать возможный вклад центров Льюиса в каталитическую активность магниевого образца. Поскольку кривая зависимости общей концентрации брэнстедовских центров выходит на плато уже при 450°С, а активность при этой температуре не достигает своего максимального значения, Уорд считает, что часть центров способна удерживать следы остаточного NH_3 , который при адсорбционных измерениях может вытесняться пиридином.

В другой работе [164] для сравнения были взяты образцы Mg-, Ca-, Sr- и Ba(NH₄)Y, содержащие 40% обменных катионов M²⁺. При таких степенях обмена активность мало зависит от небольших колебаний в катионном составе, и интенсивность полосы колебаний O₁-H групп в ИК-спектре остается постоянной. Десятикратное изменение активности этих образцов хорошо коррелируется с величиной электростатического поля катиона, что подтверждает справедливость предположения о том, что сила кислотных центров зависит от природы катиона. Снижение содержания остаточного натрия от 1,1 до 0,1% приводит к двукратному увеличению каталитической активности, это и можно было ожидать, если допустить, что с наиболее сильно кислых центров Na⁺ удаляется в последнюю очередь. Некоторую неоднозначность выводам работы [164] придает сравнение активности по единственной T_{акт}, которая, может быть, отличается от оптимального значения T_{акт}, характерного для каждого катализатора.

Хиксон и Чичери [73] сравнили активность редкоземельно-аммонийной формы цеолита Y и цеолитов NH₄Y и PЗЭ-Y в реакции 1-метил-2-этилбензола при 204°C. В результате была выявлена очень интересная особенность в поведении PЗЭ-(NH₄)Y: существование двух максимумов на кривой зависимости активности от T_{акт}. Один максимум обнаружен при ~400°C (как и для PЗЭ-Y), другой — примерно при 600°C (как для NH₄Y). Наличие двух максимумов авторы связывают с присутствием двух относительно независимых типов кислотных центров. Уточнить такое отнесение можно было бы с помощью анализа ИК-спектров. В то же время изучение активности La(NH₄)Y в крекинге изооктана показало, что степень превращения не зависит от температуры активации образца в области 500–900°C. Однако полученные результаты трудно интерпретировать, поскольку образцы перед опытами регидратировали [167]. В этой работе убедительно показана потеря активности при T_{акт}=920°C, связанная с разрушением каркаса цеолита. Совершенно другие данные приведены в работе Пикерта и сотр. [89]. Изучение алкилирования бензола пропиленом над PЗЭ-(NH₄)Y показало, что активность цеолита непрерывно увеличивается по мере роста T_{акт} от 350 до 750°C. В результате авторы работы пришли к выводу, что активность зависит от степени дегидроксилирования, а не от брэнстедовской кислотности.

В работе [168] рассматриваются каталитические свойства цеолитов Y(Si/Al=1,95) с различной степенью обмена Na⁺ на La³⁺ + NH₄⁺ и Ce³⁺ + Ca²⁺. Активность в крекинге кумола у образцов, в которых замещено 90% Na⁺, увеличивалась по мере того, как соотношение La³⁺/NH₄⁺ выросло от 0,3 до 3,6. Учитывая данные Хэнсфорда и Уорда, можно ожидать, что в серии цеолитов M²⁺(NH₄)Y при повышении соотношения M²⁺/NH₄⁺ активность катализаторов должна, наоборот, снижаться.

Цеолиты с ионообменными щелочными катионами. До сих пор мы считали, что исходные Na- и K-формы или смешанные Na, K-формы цеолитов неактивны в большинстве превращений углеводородов по карбониево-ионному механизму. В некоторых простых каталитических реакциях, таких, как миграция двойной связи в олефинах, активность цеолитов NaY весьма заметна, особенно при промотировании H₂O. Однако Холл и Ломбардо [169–171] показали, что в этих случаях появление активных центров обусловлено дефицитом катионов из-за небольшого числа протонов, вводимых в цеолиты при промывке водой, или же присутствием следов многозарядных катионов (Ca²⁺), а сам по себе цеолит NaY, судя по ИК-спектрам дегидратированных образцов [172] или по результатам титрования [83], не обладает кислотностью. Между тем известно, что в реакциях превращения углеводородов цеолиты с обменными двузарядными катионами становятся активными, как правило, только после того, как катионы заполнят большую часть мест S₁. Поэтому вопрос о том, каким образом небольшое число катионов Ca²⁺, локализованных в местах S₁, может вызвать сдвиг двойной связи, остается неясным. Холл и соавторы считают, что H₂O, возможно, выполняет роль сокатализатора, меняя распределение катионов.

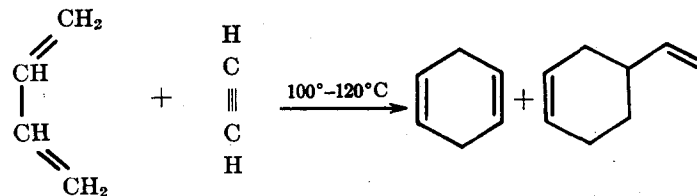
При высоких температурах в присутствии цеолитов X [133] и Y [173], содержащих обменные щелочные катионы, протекает свободнорадикальный крекинг парафинов. По сравнению с реакциями термического крекинга скорости расщепления углеводородов на таких цеолитах невысоки, и пока не понятно, связано ли это с существованием специфических активных центров или с особенностями пористой структуры.

Цеолиты с ионообменными катионами переходных металлов. Опубликованы данные по кислотности [15, 174, 175] и каталитическим свойствам [15, 174–176] цеолитов X и Y с ионообменными двузарядными катионами переходных металлов. Установлено приблизительное соответствие между числом брэнстедовских кислотных центров и величиной электростатического потенциала, но корреляция между кислотностью и каталитической активностью были плохими. Активность цеолитов Y, содержащих двузарядные катионы, зависит от типа реакции; так, при изомеризации о-ксилола [174] она уменьшается в ряду Ni > Cu > Zn > Fe > Co > Mn (неполный обмен), а при трансалкилировании толуола [176] — в ряду Mn > Cu > Ni > Fe > Co > Zn.

Во-первых, поскольку известно, что эти ионы способны образовывать π-комплексы с органическими лигандами, то можно ожидать, что соответствующие каталитические реакции протекают не по карбониево-ионному механизму, а скорее всего через стадию образования промежуточных элементоорганических соединений. Во-вторых, катионы переходных элементов могут иначе, чем катионы главных подгрупп, распределяться в структуре; это связано со стрем-

лением переходных элементов взаимодействовать с лигандами определенной силы поля [178, 179], а также с координационным взаимодействием между катионами переходных элементов и реагентами или продуктами [179—181]. Наконец, катионы могут восстанавливаться до однозарядных катионов [182] или даже до металлов под действием исходных углеводородов. Эта область требует более детального изучения.

Обнаружено, что в присутствии цеолитов X и Y, содержащих катионы Cu(I), протекает димеризация бутадиена или 1,4-присоединение ацетилену к бутадиену. Формально эти реакции можно отнести к реакциям Дильса-Альдера [183].



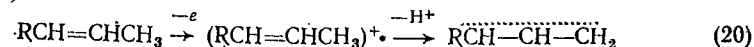
Окислительно-восстановительные свойства цеолитов: катион-радикалы и стабильные карбониевые ионы. В заключение мы рассмотрим еще один тип активных центров в цеолитах — электронодонорные или электроноакцепторные центры. В 1964 г. была опубликована работа [81], авторы которой адсорбировали на обработанном в вакууме образце NH_4Y соединения с относительно низкими ионизационными потенциалами, в частности трифениламин и дифенилэтилены. Методом ЭПР было показано, что при комнатной температуре адсорбция этих соединений на активированных в вакууме цеолитах приводит к образованию катион-радикалов, концентрация которых резко увеличивалась на образцах, вакуумированных при $T_{\text{акт}} > 500^\circ\text{C}$. Это дало авторам основание предположить, что процесс одноэлектронного переноса протекает с участием дегидроксилированных центров, хотя измеренное число спинов было на 2 порядка меньше теоретически возможной концентрации дегидроксилированных центров. По мнению авторов [82], даже молекулы с более высокими потенциалами ионизации могут при повышенных температурах участвовать в реакциях активированного одноэлектронного переноса, и образовавшиеся при этом катион-радикалы способны катализировать некоторые реакции.

Такие процессы электронного переноса в настоящее время принято связывать с существованием некоторых форм хемосорбированного кислорода, которые удерживаются даже при вакуумировании образцов при 550°C [184]. Пока не существует единого мнения относительно того, распределены ли наблюдаемые катион-радикалы в низких концентрациях равномерно по всему объему пор [184—185], или же они образуются только на внешней поверхности [186].

Образование катион-радикалов в низких концентрациях при взаимодействии с сильноконденсированными ароматическими системами наблюдается не только у активированных цеолитов NH_4Y , но и у Ca^{2+} [184] и редкоземельных форм [142]. Пример с цеолитом CeY [186] — особый случай, так как при активации на воздухе в нем образуется мощный окислитель — катион Ce^{4+} , который может играть роль ловушки электронов. Ричардсон [187, 188] изучал процессы электронного перехода между многоядерными ароматическими соединениями, в частности антраценом, и цеолитами X и Y с различными ионообменными двузарядными катионами и построил корреляционную зависимость наблюдаемой спиновой концентрации и сродства катионов к электрону (например, $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+}$). Для образцов, содержащих 60% двузарядных катионов IIА группы и небольшое количество ионов Cu^{2+} в качестве метки, спиновая концентрация, обусловленная присутствием Cu^{2+} , сильно увеличивалась с усилением поляризующего действия (e/r) катиона IIА группы. Результатом анализа этих данных явилось предположение Ричардсона о взаимодействии катионов и ОН-групп [85].

При контакте с активированным при $400\text{--}700^\circ\text{C}$ H-морденитом простейшего ароматического соединения — бензола при комнатной температуре образуется небольшое число парамагнитных адсорбированных частиц [189—191], идентифицированных как димерные катион-радикалы бензола с 12 эквивалентными атомами водорода. В результате дегидрирования этот промежуточный димер превращается в катион-радикал бифенил.

При исследовании методом ЭПР [192, 193] адсорбции простых олефинов на образце активированного цеолита P3Э-Y были получены спектры с разрешенной сверхтонкой структурой (СТС) и общей шириной 13—15 Гс. Так, пентен-2 [193] и бутен-1 [192] дают спектр с семью компонентами СТС и примерно биномиальным распределением интенсивностей компонент. Предложен механизм, согласно которому на поверхности образуется частично заряженный насыщенный алкил-радикал, связанный с поверхностью таким образом, что на формально трехзарядном атоме углерода спиновая плотность меньше 1. Обычные алкильные радикалы имеют СТС с расщеплением между линиями 20—23 Гс на α -протоне и 26—28 Гс — на β -протоне. Экспериментальные константы СТС (13—15 Гс) очень похожи на соответствующие константы α - и β -протонов алкильных радикалов [195], которые могли образоваться, как это показано в уравнении (20).



Однако в работе [192] такой механизм по существу отвергается, поскольку концентрация радикалов хорошо коррелируется с теоретически возможным числом ОН-групп на катализаторе, а не с числом дегидроксилированных центров. Высказано также третье пред-

Кинетика. Хотя результаты кинетических исследований весьма эффективны для выяснения механизмов химических реакций, детальному изучению кинетических особенностей каталитических превращений на цеолитах уделялось пока недостаточное внимание. При сравнении цеолитов наиболее широко используются два метода измерения активности:

1. Определяют степень конверсии по результатам анализа продуктов, отобранных через определенный промежуток времени, после того как при заданных температуре и скорости подачи сырья установится стационарный режим работы катализатора.

2. Определяют степень конверсии по общему количеству продуктов, собранных за определенный промежуток времени с момента начала реакции.

Оба эти метода дают возможность выявить основные различия в активности, связанные со значительными изменениями какого-либо одного параметра (химического состава, структурных свойств и т. д.), если остальные параметры остаются без изменения. Вместе с тем сложной взаимосвязи между процессами сорбции, диффузии и химической реакцией они не отражают. Более надежным способом, позволяющим избежать неправильных выводов при сравнении катализаторов с нестабильной во времени активностью, является экстраполяция конверсии на нулевое время. Этот метод обычно используют в тех случаях, когда реакция проводится в дифференциальном, а не интегральном реакторе. Однако, как правило, применяется он значительно реже, хотя известно, к какой путанице может привести, например, определение влияния соотношения Si/Al на каталитические свойства dealюминированного морденита, если однозначный способ определения активности отсутствует. Еще меньше можно назвать работ, в которых были проведены кинетические определения зависимости констант скоростей от скорости подачи сырья или парциальных давлений исходных компонентов и продуктов реакции. Между тем, сравнивая активности, часто допускают, что реакции имеют первый порядок, и пересчитывают измеренные степени превращения в константы скорости. Принято также определять температурную зависимость активности и подставлять данные по конверсии при различных температурах в уравнение Аррениуса. Такой расчет будет правильным, если используются только начальные конверсии, потому что в этом случае можно избежать неточностей из-за разной скорости дезактивации катализаторов при различных температурах. Но даже и тогда расчет энергии активаций совсем не обязательно приведет к E_a , характерной для данной химической реакции, которая протекает на определенном типе активных центров. Полученная величина E_a может в значительной степени отражать ограничения, связанные с диффузией и массопередачей.

Приведем несколько примеров, показывающих, какую полезную информацию можно получить из кинетических анализов и как можно

избежать неправильных выводов при интерпретации экспериментальных результатов. Нолли и Катцер [202] исследовали в дифференциальном проточном реакторе алкилирование бензола этиленом (при 215–326°C) и пропиленом (при 77–220°C) и алкилирование этилбензола этиленом при различном соотношении ароматических и олефиновых углеводородов. Катализаторами служили NH_4Y , $\text{PZ}\ddot{\text{E}}\text{-(NH}_4\text{)Y}$ и LaY , активированные при 550°C на воздухе. Основные результаты работы представлены в виде зависимости скорости реакции в данный момент времени от продолжительности реакции. В течение первых 15 мин скорость увеличивалась и достигала максимума, а после этого начала снижаться. Отрезок кривой, соответствующий снижению скорости, хорошо описывается экспоненциальным уравнением скорости дезактивации:

$$\text{Скорость} = M_1 \exp(-t/M_2),$$

где M_1 — начальная скорость, а M_2 — константа скорости дезактивации.

Хотя подробного кинетического анализа изученных реакций проведено не было (см. ниже), авторы сделали два интересных вывода. При рассмотрении дезактивации они обратили внимание на то, что величина M_2 уменьшалась (т. е. увеличивалась скорость дезактивации) при возрастании концентрации олефинов, а также при переходе от этилена к пропилену. В результате высказано было предположение, что основной причиной дезактивации является катионная полимеризация. Однако изменение природы катиона не влияет на константу M_2 , хотя и отражается на величине M_1 (т. е. на скорости при $t=0$). Эта начальная скорость меняется в следующем порядке: $\text{NH}_4\text{Y} : \text{PZ}\ddot{\text{E}}\text{-Y} : \text{LaY} \approx 3,3 : 1,5 : 1$. Следовательно, олефины взаимодействуют на всех цеолитах с активными центрами одного типа, но число этих центров у разных цеолитов меняется, что и приводит к изменениям величины M_1 . При рассмотрении зависимости скорости от времени, о которой мы только что упоминали, авторы предложили и проверили три модели, построенные с учетом различного характера диффузии:

1. Между концентрацией адсорбированной фазы во внутрикристаллическом пространстве и концентрацией газовой фазы вне цеолита существует равновесие, и реакция протекает полностью в кинетической области.

2. Между газовой фазой и фазой, адсорбированной на поверхности кристаллитов размером примерно 1 мкм, существует равновесие, но из-за затруднений диффузии в порах устанавливаются определенные градиенты концентраций в глубине зерна.

3. В порах кристаллитов устанавливается равновесие, но на границе раздела газ — кристаллит возникает градиент концентраций.

Первая модель не соответствует полученным экспериментальным данным. Чтобы оценить применимость второй модели, были рассчитаны модуль Тилля и коэффициент эффективной диффузии.

Таблица 8-3

Данные по энергиям активации крекинга кумола, рассчитанные по уравнению Аррениуса

№ п/п	Катализатор	Условия реакции	Температура	E_a , ккал/моль
1.	Декатионированный цеолит Y и CaY (Si/Al 2, 15)	Импульсный микрореактор	207	18
2.	Декатионированный цеолит Y ($T_{\text{акт.}}$ 550°C), CaY ($T_{\text{акт.}}$ 550°C)	То же	209	~10 ^a ~7 ^a
3.	SmY ($T_{\text{акт.}}$ 427—650°C)	Проточный реактор непрерывного действия	154	20
4.	LaX, степень обмена 50% ($T_{\text{акт.}}$ 600°C) LaX, степень обмена 90% ($T_{\text{акт.}}$ 600°C)	То же	97	31 21
5.	CaY (Si/Al 2,55), степень обмена 95% CaY (Si/Al 2,3), степень обмена 95%	Импульсный микрореактор	117	12 18
6.	Сильно декатионированный цеолит Y ($T_{\text{акт.}}$ 450°C) Слабо декатионированный цеолит Y, ($T_{\text{акт.}}$ 450°C)	То же	210	17 31
7.	LaY после термопаровой обработки	Проточный реактор непрерывного действия	211	19,5

^a После поправки на теплоту адсорбции кумола истинная E_a увеличилась до ~30 ккал/моль.

снижении содержания натрия в цеолитах NH_4Y (6-я строка в табл. 8-3) связано с тем, что увеличение концентрации декатионированных мест приводит к усилению взаимодействия между ними, в результате чего активность каждого центра возрастает. Отума и другие авторы работы [97] наблюдали аналогичные изменения на серии образцов LaX и связали снижение E_a с появлением катионов La^{3+} в местах S_{II} у цеолитов с высоким содержанием лантана. Если, правда, допустить, что активность цеолитов LaY обусловлена присутствием не катионов, а OH-групп, тогда закономерности, найденные для лантановых и декатионированных образцов [97, 210], можно объяснить одними и теми же причинами. С другой стороны, Эберли и Кимберлин [154] обнаружили, что E_a , вычисленная для SmY, не изменилась при увеличении $T_{\text{акт.}}$ от 427 до 650°C (3-я строка в табл. 8-3), хотя каталитическая активность при таком росте температуры активации снизилась в 30 раз. Отсюда они сделали вывод, что в редкоземельных цеолитах присутствуют активные центры только одного типа, которые между собой не взаимодействуют, а увеличение температуры активации, не меняя природу этих центров, отражается только на их концентрации. Все-таки создается впечатление, что данные, приведенные в строках 4, 5 и 6 табл. 8-3, трудно объяс-

нить исходя из представлений об OH-группах как о единственных активных центрах. Из работ советских авторов [117, 207, 209] следует, что E_a увеличивается с уменьшением соотношения Si/Al (строки 1, 2 и 5 табл. 8-3).

Диффузия. Наличие пор с диаметром, близким к сечениям молекул, и отсутствие широких, транспортных, пор ставит цеолит в ряд таких адсорбентов, у которых характер перемещения адсорбата в порах находится на границе области кнудсеновской диффузии, а может быть, уже соответствует совершенно особому режиму, названному Вайссом «конфигурационным» [6]. Подобный режим требует проводить анализ диффузионных явлений в цеолитах с учетом внутренних конфигурационных движений самих молекул. Изучение влияния особых условий диффузии молекул в порах цеолитов на каталитические процессы до сих пор ограничивалось исследованиями молекулярно-ситовых эффектов, а остальным сторонам этой проблемы достаточного внимания не уделялось. Катцер [202] был вынужден признать, что даже «понятие лимитирующей стадии в каталитических реакциях на цеолитах пока не определено главным образом из-за отсутствия данных о скоростях противодиффузии молекул в условиях катализа».

Известно, что влиянием процесса массопередачи можно пренебречь, если установлено, что константы скорости не зависят от объемной скорости. Можно также не учитывать и диффузионные ограничения в системе макропор таблеток катализаторов, если удастся показать, что константы скорости не зависят от размера гранул. (В катализе обычно используются прессованные таблетки катализатора, состоящие из множества мельчайших кристаллитов.) Однако ни один из таких экспериментов не в состоянии выявить существование кинетических ограничений, связанных с диффузией молекул в макропорах, если их не проводить на таблетках с различным размером кристаллитов. В качестве примера исследования влияния размера кристаллитов в катализе сошлемся на работу по жидкофазной изомеризации *o*-ксилола на цеолитных катализаторах [212]. Оказалось, что селективность реакции, которую оценивали по соотношению *meta*- и *para*-изомеров, зависит от размеров кристаллита. Для кристаллитов размером 0,2—0,4 мкм непосредственного перехода *ortho*—*para*-изомер не наблюдалось, что соответствует принятым механизмам превращения изомеров, предполагающим 1,2-сдвиги. При проведении реакции на кристаллитах с более типичными для цеолитов размерами 2—4 мкм найдено, что 6% *o*-изомера непосредственно превращается в *n*-изомер. Образующиеся молекулы *m*-изомера дольше удерживаются в полостях таких более крупных кристаллитов цеолита перед десорбцией в жидкую фазу, и, таким образом, вероятность столкновения с другим активным центром и последующей перегруппировки в *n*-изомер возрастает. Вероятность последовательного превращения молекул в процессе миграции продуктов

в полостях цеолитов резко возрастает, если продукты значительно более реакционноспособны или прочнее адсорбируются, чем исходные вещества. В таких случаях, например при крекинге относительно малореакционноспособных парафинов до олефинов, любые попытки определить состав «начальных продуктов» путем экстраполяции на нулевую степень превращения заранее обречены на неудачу.

Адсорбция. Еще в 1964 г. Борескова и соавторы [209] показали, что неактивные формы цеолитов адсорбируют кумол почти с такими же теплотами, как каталитически активные цеолиты в Са- и Н-форме [209], и поэтому специфическая адсорбция на каталитически-активных центрах для большей части молекул не наблюдается. Однако в общем случае адсорбция играет определенную роль в катализе, поскольку она влияет на концентрацию адсорбированных веществ и на ориентацию адсорбированных молекул. Проникание органических молекул в поры цеолитов сопровождается значительным выделением тепла. Однако, оказавшись во внутрискристаллическом пространстве, эти молекулы способны мигрировать в порах от одного адсорбционного центра к другому, и для такого перемещения может потребоваться меньшая энергия активации, чем для адсорбции, поскольку адсорбированные молекулы остаются в полостях и не затрачивают энергию на десорбцию. Что же касается диффузии внутри цеолитов, то для каталитических превращений, как уже отмечалось, имеет большое значение поведение молекул при встречной диффузии.

Киселев и Безус [214] измеряли изотермы адсорбции этана и этилена при $\sim 100^\circ\text{C}$ на цеолитах NaY, NaX и SrX, активированных при 400°C . Как адсорбционные емкости, так и изостерические теплоты адсорбции увеличивались в таком порядке: $\text{C}_2\text{H}_6 < \text{C}_2\text{H}_4$; $\text{Y} < \text{X}$ и $\text{Na}^+ < \text{Sr}^{2+} < \text{Ca}^{2+}$. Полученные данные позволили авторам сделать вывод, что наиболее активными центрами адсорбции являются доступные катионы. Чтобы дать представление о тепловых эффектах, укажем, что при малых заполнениях теплота адсорбции этилена на СаХ равна 13 ккал/моль.

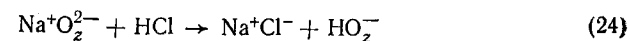
Гопкинс [215] провел сравнительное изучение адсорбции *n*-гексана и бензола при $\sim 200^\circ\text{C}$ на NaY и NH_4Y . Аммонийную форму откачивали в вакууме при 280°C , если нужно было получить чистую водородную форму, и при 500°C , если изучалось влияние дегидроксирования. При небольших заполнениях теплоты адсорбции *n*-гексана оказались близкими (~ 12 ккал/моль) для всех цеолитов; с увеличением степени заполнения теплоты адсорбции несколько возросли в результате взаимодействия адсорбат — адсорбат. Гопкинс считал, что молекулы адсорбируются не на катионах, а на звеньях цеолитного каркаса. Теплота адсорбции бензола на дегидроксированном цеолите Y несколько выше (18 ккал/моль), чем на других цеолитах (~ 15 ккал/моль); причем с увеличением степени заполнения теплота адсорбции на дегидроксированном цеолите снижалась. В резуль-

тате был сделан вывод, что существует специфическое взаимодействие между ненасыщенными молекулами и льюисовскими кислотными центрами, более сильное, чем взаимодействие с ОН-группами.

Подобное исследование адсорбции бензола и циклогексана описано также Бартомеф и Ха [216, 217]. Исследование адсорбционного равновесия в бинарных смесях жидких углеводородов [218] также показало, что адсорбция увеличивается при переходе от парафинов к олефинам и к ароматическим углеводородам, т. е. с ростом числа ненасыщенных связей. Значение полученных адсорбционных данных для каталитических высокотемпературных процессов пока не выяснено. Известно, например, что органические молекулы, способные к комплексообразованию, могут вступать в координационное взаимодействие с катионами и тем самым изменить положение катионов в цеолитах [179—181, 219], однако оценить роль подобных явлений в каталитических превращениях довольно трудно.

Активаторы. Независимым подтверждением значения бренстедовских кислотных центров как носителей каталитической активности явились данные о прототирующем влиянии добавок соединений типа HA, т. е. соединений, способных к протонизации с образованием дополнительных ОН-групп в цеолите. Так, скорость изомеризации бутена-1 при 260°C на цеолите NaY, содержащем 0,3—5,7% обменных катионов Ca^{2+} и активированном при 500°C увеличилась соответственно в 600—38 раз в результате того, что перед началом опыта в цеолит добавили воду из расчета около 2 молекул на большую полость [170]. Экстраполяция результатов по прототирующему действию воды на нулевое содержание катионов Ca^{2+} показала, что у чистого NaY активность отсутствует. Авторы считают, что активные центры появляются в результате гидролиза воды. Другие примеры прототирующего действия H_2O приведены в работе [169].

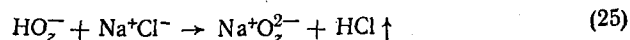
При добавлении безводного HCl в исходное сырье наблюдалось обратимое появление активности в крекинге кумола при $220\text{—}350^\circ\text{C}$ на цеолите NaY [220]. Предложена следующая схема образования активных центров:



Аналогичная картина наблюдалась при алкилировании бензола пропиленом под действием хлористого пропила, который, вероятно, является источником HCl [158].

Миначев и Исаков [221] привели ряд примеров увеличения активности цеолитов, промотированных CO_2 , в некоторых реакциях превращения алкилароматических соединений; особенно сильное влияние CO_2 оказывает на цеолит CaY. Однако взаимосвязь между таким кинетическим эффектом и образованием поверхностных карбонатных структур, установленным методом ИК-спектроскопии [130], пока неясна.

Отравление. Если в одних случаях HCl оказывает промотирующее действие, то в других, согласно данным Рабо, Пущмы и Скилса [222], в присутствии HCl наблюдаются противоположные эффекты. Цеолиты типа CaY или LaY в обычных условиях после прогрева при 500–550°C могут служить катализаторами крекинга *n*-гексана, дезалкилирования кумола и изомеризации бутена-1. Однако если эти цеолиты обработать парами NaCl, а затем прогреть при 500–550°C, активность их резко снижается. Поскольку при прогревании выделяется HCl, то авторы предложили следующий механизм дезактивации катализатора в твердом состоянии:



Снижение каталитической активности цеолитов при постепенном добавлении таких оснований, как хинолин, изучалось во многих работах. Хотя этот метод и нельзя использовать для отдельного определения активности бренстедовских и льюисовских кислотных центров, потому что взаимодействовать с хинолином способны центры обоих типов, тем не менее с помощью отравления хинолином можно выяснить, активны ли все кислотные центры или только наиболее сильные из них. Туркевич [82, 86, 210] изучал влияние добавок хинолина на активность цеолитов в крекинге кумола при 325°C в импульсном микрореакторе. На катализатор попеременно подавались импульсы кумола и хинолина, причем доза последнего могла вызвать отравление всего лишь небольшой доли теоретически возможного общего числа кислотных центров. В серии цеолитов NH₄Y с различной степенью обмена, активированных при 450°C, активность уменьшалась пропорционально общему количеству добавленного хинолина. При степени обмена меньше 50% число активных центров, рассчитанное по эквивалентному количеству молекул хинолина, было равно числу удаленных катионов Na⁺; при более высоких степенях декатионирования рост числа центров замедлялся, возможно, из-за недоступности активных центров, образующихся при глубоком декатионировании (O₃-H?). Если T_{акт} превышала 450°C, количество хинолина, вызывающее полное отравление цеолита, снижалось. Поэтому Туркевич связывает активность с наличием бренстедовских (а не льюисовских [82, 210]) центров, предполагая, что для отравления одного бренстедовского центра необходима одна молекула хинолина [86]. Льюисовские центры, по его мнению, с хинолином при 325°C не реагируют. Последнее утверждение не подкреплено экспериментальными данными и противоречит результатам ИК-спектроскопических наблюдений пиридина, адсорбированного на декатионированном цеолите Y. Согласно этим наблюдениям, пиридин более прочно связан с льюисовскими, чем с бренстедовскими центрами (ср. [47]).

Как мы уже отмечали ранее [14], результаты Туркевича по отравлению в общем не согласуются с предположением о том, что основной вклад в активность вносит небольшая часть наиболее

сильнокислотных бренстедовских центров, поскольку в этом случае активность бы быстро падала при первых импульсах и сравнительно медленно при последующих. Однако это противоречие может быть связано с техникой экспериментов по отравлению. Действительно, в режиме микроимпульсного реактора молекулы хинолина после впуска могут перемещаться вдоль слоя катализатора и необратимо адсорбироваться на всех бренстедовских центрах независимо от их силы. В таком случае первые 10% общего числа молекул хинолина, израсходованного на отравление, дезактивируют не 10% наиболее сильных кислотных центров во всем объеме катализатора, а только первые 10% центров в начале слоя катализатора, а остальные 90% центров остаются незатронутыми. В результате падение активности будет прямо пропорционально общему числу добавленных молекул хинолина и о степени однородности кислотных центров в таком случае судить нельзя.

Кроме того, Туркевич предложил рассчитывать активность одного центра в любом образце путем деления общей активности, измеряемой при проведении каталитической реакции, на число активных центров, определяемое по отравлению хинолином. Он обнаружил, в частности, что активность одного центра увеличивается с ростом числа центров, т. е. с увеличением глубины обмена на катионы NH₄⁺. Исходя из этого Туркевич выдвинул свою концепцию о коллективном взаимодействии центров, которое увеличивает активность одного центра. Обосновал он свое предположение так: вероятность того, что адсорбированные молекулы могут подвергнуться химическому превращению, увеличивается с ростом числа адсорбционных центров [86]. В пользу подобного вывода свидетельствует уменьшение E_a и коэффициента A с увеличением степени декатионирования (табл. 8-3, строка 6). К сожалению, эти выводы неоднозначны из-за уже рассмотренных особенностей экспериментов по отравлению, поэтому с одинаковым успехом их можно использовать для обоснования представления о появлении более сильных кислотных центров в образцах с большей глубиной обмена.

В ходе аналогичного исследования крекинга кумола при 400–500°C, проведенного Топчиевой и соавторами [117, 207, 209, 223], получены иные результаты. У образцов NH₄Y, CaY, LaY и Ca(NH₄)Y с соотношением SiO₂/Al₂O₃, равным 1,7 и 2,5, число активных центров, рассчитанное по отравлению хинолином, составило всего 1–4% общего количества ионообменных мест. Возможно, что расхождение этих результатов с данными Туркевича объясняется тем, что в работах Топчиевой и соавторов образцы активировали при более высокой температуре (550°C), и поэтому число OH-групп могло значительно сократиться в результате дегидроксилирования. Такое объяснение, правда, не противоречит представлениям Туркевича о селективной адсорбции хинолина на бренстедовских кислотных центрах. С другой стороны, можно предположить, что сравнительно высокие

температуры реакции (и соответственно адсорбции хинолина), выбранные Топчиевой и соавторами, позволили хинолину более равномерно распределиться по слою катализатора и отравить только наиболее сильные центры. В последующих работах этой группы [224–227] изучалось влияние предварительной адсорбции пиридина и аммиака на скорости крекинга кумола и теплоты адсорбции более слабого основания бензола. На основании проведенных исследований был сделан вывод, что высокая каталитическая активность центров HY и CaY связана с присутствием небольшого числа сильных кислотных центров, поскольку значительно более многочисленная группа слабых кислотных центров цеолитов участие в реакции не принимает.

Гольдштейн и Морган [228] изучали отравление цеолитов CeY , CaY и NH_4Y , предварительно активированных при 595°C на воздухе, причем хинолин непрерывно подавался на катализаторы, помещенные в проточный реактор. В этих условиях количество хинолина, вызывающее полную дезактивацию катализатора, зависело от температуры реакции. Минимальное число молекул хинолина оказалось меньшим, чем в работах Туркевича, большим, чем в работах Топчиевой, и практически точно совпало с числом больших полостей. Для отравления катализатора, считают Гольдштейн и Морган, достаточно, чтобы на большую полость приходилась одна молекула хинолина, хотя в большей полости может находиться больше одной кислотной группы. В работе [228] описан один очень интересный факт: весовое определение адсорбции при $350\text{--}400^\circ\text{C}$ показало, что цеолит NaY адсорбирует больше хинолина, чем HY . Такой результат противоречит распространенным представлениям о селективной адсорбции органических оснований на кислотных центрах*.

По ряду причин, а именно из-за различий в методике эксперимента, неоднозначности получаемых результатов, а также из-за значительной противоречивости данных по отравлению цеолитов в высокотемпературных условиях, этот в принципе очень эффективный метод пока трудно использовать при изучении механизма каталитических превращений. Однако исследования адсорбции оснований представляют определенный практический интерес, так как они позволяют лучше понять отравление промышленных катализаторов крекинга азотсодержащими соединениями [229].

Потеря активности во время реакции. Постепенное уменьшение каталитической активности во времени, связанное с образованием углеродистых продуктов уплотнения, — наиболее обычное явление в катализе на цеолитах. Как будет показано ниже, в основе подобной дезактивации лежат химические реакции конденсации олефинов,

* Отсутствие селективной адсорбции оснований типа пиридина и *n*-бутиламина на образцах, содержащих катионы Na^+ и кислотные центры, показано также в других работах (см., например, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, с. 2807; 1975, с. 939). — Прим. перев.

циклизации и образования циклических ароматических углеводородов. Мы уже упоминали, что снижение активности во времени часто описывается кинетическим экспоненциальным уравнением [202]; в литературе можно найти и другие примеры [108, 211, 230–232]. Изучение крекинга *n*-гексана над H -морденитом в импульсном реакторе показало, что падение активности коррелирует не с количеством пропущенного, а с общим количеством крекированного *n*-гексана [108], поэтому и уменьшение активности обусловлено не отравлением катализатора примесями в сырье или термической дезактивацией, а химическими превращениями углеводородов на его активных центрах.

Во многих случаях снижение активности цеолитных катализаторов происходит под влиянием высокотемпературной термодаровой обработки, такого типа обработку используют для выжигания кокса из промышленных катализаторов. Цеолиты Y с многозарядными катионами, особенно $\text{R}\text{3}\text{E}$ -формы [233], по своей стабильности в гидротермальных условиях значительно превосходят декатионированные фожазиты. Необходимо отметить, что равновесные катализаторы, прошедшие термодаровую обработку, могут иметь уже иные структурные особенности, чем активированные в обычных условиях цеолиты. Поэтому использовать такие образцы для исследования механизмов превращений довольно опасно.

Механизмы органических реакций

В предыдущих разделах данной главы было показано, какие выводы о механизмах органических реакций можно сделать на основании данных о структуре цеолитов и на основании результатов, полученных при исследовании влияния условий каталитических реакций на изменение активности катализаторов во времени. Ниже мы попытаемся использовать эти выводы для того, чтобы рассмотреть основные типы реакций, протекающих на цеолитах, и проанализировать их наиболее вероятные механизмы.

Превращение олефинов. Адсорбция. Холл и сотр. [59, 199, 234] методом ИК-спектроскопии исследовали адсорбцию этилена и пропилена на цеолите HY (NH_4Y со степенью обмена 45% был подвергнут последовательно активации при 480°C и гидратации при 300°C). При комнатной температуре адсорбция была обратимой и в спектре наблюдался сдвиг полосы поглощения гидроксильных групп при 3650 см^{-1} до 3300 см^{-1} с одновременным уширением этой полосы. Вместе с тем при температурах ниже 200°C изотопного обмена между гидроксильными группами цеолита и дейтерированным этиленом не обнаружено. Общее количество молекул этилена, адсорбированных цеолитом, на 30% превышает число содержащихся в нем OH -групп. Холл и сотр. считают, что при адсорб-

ции молекулы этилена взаимодействуют с протонами, принадлежащими доступным ОН-группам. При температурах выше 200°С одновременно протекают реакции изотопного обмена и полимеризации, и хотя каждая из них, по мнению авторов, относится к реакциям карбониевоионного типа, не ясно, образуется ли в обоих случаях один и тот же промежуточный ион карбония. При адсорбции пропилена было обнаружено, что даже при комнатной температуре часть молекул пропилена необратимо адсорбируется цеолитом, а дейтерированный пропилен вступает в Н—D-обмен с ОН-группами цеолита. При более длительной адсорбции молекулы пропилена, хотя и с небольшой скоростью, подвергаются полимеризации, и последующая десорбция при 200°С приводит к появлению в газовой фазе изобутана, который, вероятно, образуется в процессе реакций полимеризации, изомеризации и крекинга. Такое различие в поведении двух олефинов согласуется с тем, что превращение пропилена во вторичный изопропил-катион путем образования промежуточного комплекса с гидроксильными группами и протонирования происходит легче, чем превращение этилена в первичный этил-катион. Частично дегидроксилированный цеолит необратимо адсорбирует этилен при комнатной температуре, а в процессе десорбции при 120°С выделяются изобутан и изобутен. Для адсорбции на дегидроксилированных центрах, которыми являются, вероятно, кислотные центры Льюиса, теоретические модели разработаны значительно хуже, чем для адсорбции на гидроксильных группах.

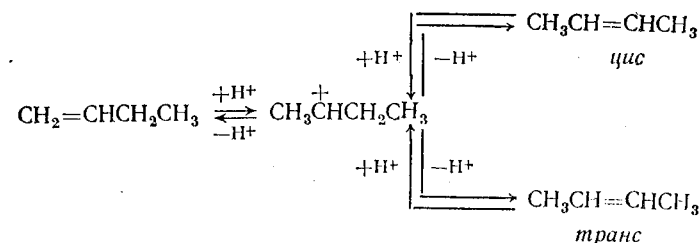
Различные стадии адсорбции, сдвига двойной связи, полимеризации, циклизации и ароматизации, в процессе которых, видимо, в основном и происходит потеря активности катализаторов в реакциях превращения углеводородов, исследовались методами ИК-спектроскопии. Так, Эберли [235] изучал адсорбцию гексена-1 на НУ при 93–260°С, Уикс и Болтон [236] — адсорбцию бутена-1 на НУ и на дегидроксилированном НУ при 0–300°С, Деклерк и соавторы [88] — адсорбцию бутена-1 на НУ при 25–150°С. Появление в ИК-спектре бутена-1 полос, относимых к валентным колебаниям связи С=С в бутене-1 и *цис*-бутене-2, были зарегистрированы сразу же после адсорбции при 0°С [236]. При повышении температуры до комнатной эти полосы быстро исчезают, и в спектрах появляются полосы, характерные для насыщенных молекул.

Сдвиги двойной связи и адсорбированные ионы карбония. Наиболее легкие каталитические превращения олефинов связаны с миграцией двойной связи и *цис*—*транс*-изомеризацией; эти взаимосвязанные реакции исследовались во многих работах в присутствии различных катионных форм цеолитов X и Y. Было установлено, что скорости подобных превращений уменьшаются в ряду: PЗЭ-X ~ НХ > СаХ > NaX [150]; LaX > СаХ > MgX > LiX > NaX [156]; НХ > NaX [237] и НУ > NaY [237]. В такой же последовательности снижается кислотность цеолитов. Активными в изомеризации олефинов являются

также некоторые цеолиты, содержащие катионы переходных металлов [150, 156, 237–239], и при анализе их каталитической активности приходится учитывать специфическую координацию олефинов с катионами, которая может не проявляться в других цеолитах. Наиболее подробно механизмы изомеризации олефинов на цеолитах изучены Холлом и Ломбардо [169–171, 240, 241] на примере реакции превращения неразветвленных бутенов на цеолитах NaX с небольшим (несколько процентов) содержанием декатионированных центров или катионов Са²⁺. Обычно эти реакции проводят в присутствии промотирующих добавок воды. Для понимания механизма изомеризации при 200°С наибольшее значение имеют следующие результаты:

- 1) Скорость изомеризации описывается кинетическим уравнением первого порядка.
- 2) Взаимные превращения для любой пары изомеров между бутеном-1, *цис*-бутеном-2- и *транс*-бутеном-2 являются обратимыми.
- 3) За каждый акт изомеризации один атом водорода в молекуле олефина замещается на один атом Н (D) с поверхности катализатора.
- 4) Продукты уплотнения, находящиеся в небольших количествах на поверхности катализатора, очевидно, не играют роль каталитически активных центров.

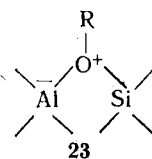
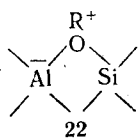
С другой стороны, было показано, что если использовать методы модифицирования, повышающие содержание протонных центров, такие, как увеличение глубины декатионирования, степени обмена натрия на кальций или содержания добавок Н₂O, то активность цеолитов возрастает. С учетом всех этих данных Холл и сотр. пришли к выводу, что в процессе изомеризации происходит образование *втор*-бутил-катиона и через этот карбониевый ион путем последовательного присоединения и отщепления протона могут осуществляться взаимные превращения всех изомеров бутена.



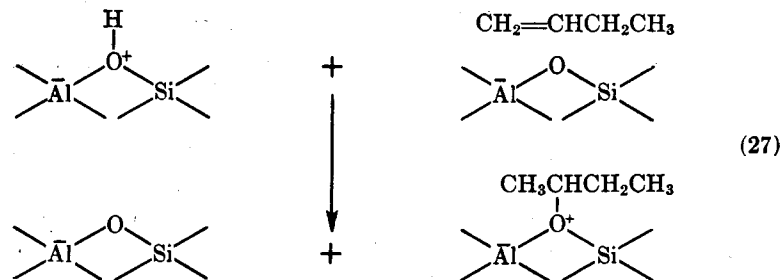
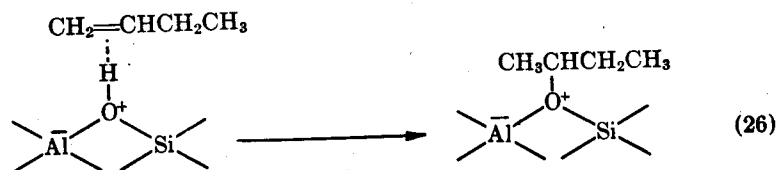
В таком случае неодинаковая селективность катализаторов, которая выражается в том, что из одного и того же исходного изомера получаются продукты с различным соотношением бутенов, очевидно, объясняется разницей скоростей отщепления протонов от общего карбониевого иона.

Меньше ясности в вопросе о том, каким образом эти ионы кар-

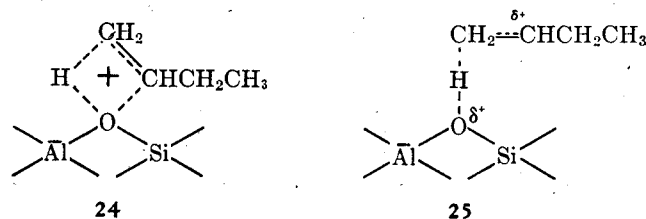
бония связаны с поверхностью. Согласно данным, полученным при исследовании оптических спектров таких очень стабильных катионов, как трифенилметил-катион, плоский тригональный карбониевый ион удерживается на поверхности в основном электростатическими силами. (Правда, этот катион имеет довольно большие размеры и еще более крупным из-за тетраэдрической конфигурации молекулы является его предшественник. Поэтому в действительности трудно сказать, находится ли трифенилметил-катион в порах цеолита или только на внешней поверхности.) Другой крайний случай представляет собой присутствие на поверхности катализатора протона, который образует ковалентную связь с отдельным атомом кислорода каркаса. Кислотность такого центра проявляется в его способности отщепить протон и протонировать находящиеся поблизости молекулы какого-либо основания. Ковалентная и ионная связи катиона с каркасом изображены на схемах 22 и 23 соответственно. Какая же из этих схем лучше отражает взаимодействие втор-бутил-катиона с поверхностью?



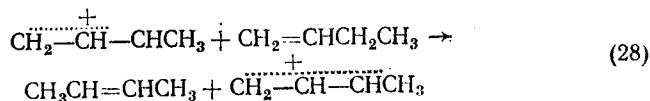
Можно допустить, что схема 23 достаточно точно передает связь с поверхностью реакционно-способных катионов, не стабилизированных резонансом. Тем не менее в дальнейшем мы все-таки будем использовать принятую сейчас номенклатуру и основные представления химии карбониевых ионов, поскольку в реакциях превращения углеводородов на поверхности цеолитов адсорбируются не протоны, а катионы R^+ . Следующий вопрос связан со стадией переноса протона. Если пока не рассматривать характер взаимодействия адсорбированной молекулы с цеолитом, а ради удобства оставить ковалентную форму записи, то можно предположить, что протонированный катион адсорбируется либо на том же атоме кислорода, который до этого был связан с протоном [уравнение (26)], либо на другом кислородном атоме или катионном центре [уравнение (27)].



Допустим, что реализуется первая возможность. Тогда структура переходного комплекса должна, вероятно, иметь довольно жесткую конфигурацию, чтобы в процессе переноса протона и образования карбониевого иона сохранялась оптимальная энергия связи с каркасом. Такому требованию лучше соответствует не структура 25, а структура 24, которая предполагает образование 4-членного циклического комплекса, локализованного в большой полости цеолита. Другими словами, хотя цеолиты могут обеспечить благоприятную сольватацию реакционно-способных промежуточных соединений в процессе с участием ионов карбония, эти сольватационные эффекты в значительной степени зависят от расположения атомов в каркасе и поэтому сильно отличаются от сольватирующего действия растворителей в гомогенных реакциях. Такие вопросы неизбежно возникают при любой попытке рассмотреть механизм взаимного превращения карбониевых ионов, и до тех пор, пока обоснованных ответов на них не будет получено, целый ряд проблем, в частности, зависимость селективности образования тех или иных изомеров от кислотности цеолитов, обсуждать вообще не имеет смысла. К сожалению, уровень наших знаний механизмов катализа на цеолитах пока не позволяет рассматривать эти каталитические превращения на молекулярном уровне. Тем не менее особенности поведения карбониевых ионов необходимо учитывать. Так, например, для правильного предвидения каталитического действия цеолитов с различной структурой следовало бы принимать во внимание не только концентрацию и кислотность ОН-групп, но и их распределение в решетке цеолита, т. е. оценить, какие группировки в непосредственном окружении того или иного иона карбония могут играть роль адсорбционных центров.

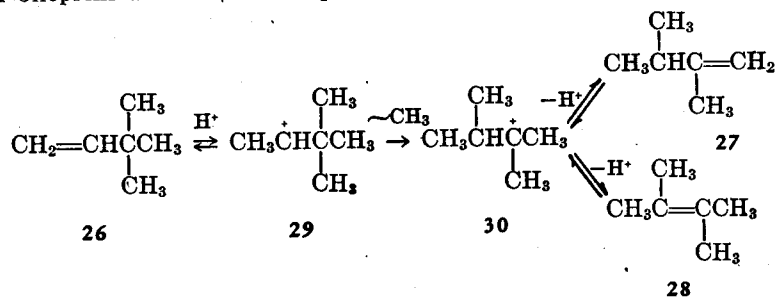


Механизм, предложенный Холлом и Ломбардо, хорошо согласуется с нашими представлениями о реакциях карбониево-ионного типа. Например, было показано, что в каждом элементарном акте изомеризации происходит замена одного атома водорода в молекуле олефина на один Н (D) атом с поверхности катализатора. Это исключает возможность протекания изомеризации через промежуточное образование аллильных катионов и последующего сдвига гидрид-иона вдоль цепи. Согласно данным, приведенным в работе [242],



энергии активации изомеризации пентена-1 (22,6 ккал/моль) более, чем в два раза, превышает E_a , полученную для бутена-1 (10,6 ккал/моль). Такое различие трудно объяснить, поскольку энергия образования вторичных катионов для обоих олефинов одинакова. Интересно также, что при проведении реакции в сравнительно мягких условиях образование изобутена было незначительным: по-видимому, превращение *втор*-бутил-катиона в *трет*-бутил-катион затруднено из-за необходимости преодолеть высокий энергетический барьер.

Кембелл, Лич и другие авторы работ [239, 243] изучали превращение 3,3-диметилбутена-1 (26) при $\sim 125^\circ\text{C}$ на цеолитах NaX, CaX, CuX и CeX, которое приводит к образованию продуктов скелетной изомеризации: 2,3-диметилбутену-1 (27) и 2,3-диметилбутену-2 (28); среди продуктов отсутствовали метилпентены. Реакция промотировалась добавками D_2O . Согласно постулированному механизму, реакция протекает через образование катионов 29 и 30, причем вторичный катион 29, как и можно было ожидать, быстро превращается в третичный катион 30 путем 1,2-сдвига. Перегруппировки 30 в малоразветвленный изомер при этом не происходит, так как она, как и любая другая перегруппировка типа Б, потребовала бы дополнительной энергии активации. Скорости обмена олефина 26 с D_2O изме-



нялись симбатно скоростям изомеризации, поэтому реакции Н-D-обмена и изомеризации, очевидно, взаимосвязаны. Показано, что в течение одного элементарного акта изомеризации на дейтерий заме-

щается более одного атома водорода в молекуле олефина. Однако такой характер обмена может быть связан не с изменением механизма изомеризации, а с быстрым взаимным превращением изомеров 27 и 28 через катион 30. Действительно, те температуры, которые необходимы для присоединения протона к молекуле олефина 26, вполне достаточны для быстрого протонирования олефины 27 или 28, так как третичный катион более стабилен, чем вторичный. Это предположение было подтверждено в ходе изучения отдельной изомеризации 27 и 28 при более низких температурах, когда было обнаружено замещение только одного атома водорода на дейтерий за одну стадию изомеризации. Изомеризация соединений 27 и 28, которая сопровождается дейтериевым обменом с цеолитом DY, наблюдалась даже при -70°C [244]. Хотя все результаты, приведенные в работах [239 и 243], были получены только при 120°C на цеолите CaX, они позволяют сделать вывод, что в определенных условиях продукты изомеризации — олефины 27 и 28 — могут диффундировать через систему пор цеолита, не подвергаясь более глубоким превращениям.

Джорж и Хэбгуд [245] обработали цеолит NaY, содержащий небольшое количество протонных центров и катионов Ca^{2+} , окисью дейтерия и исследовали обмен между дейтерированным цеолитом и пропиленом. Продукты обмена были представлены главным образом молекулами, дейтерированными в положения С-1 и С-3, что согласуется с представлением о промежуточном образовании изопропил-катиона. Кроме того, в небольших концентрациях были найдены молекулы с дейтерием в положении С-2, существование которых можно объяснить тем, что при таких повышенных температурах происходит образование менее стабильного *n*-пропил-катиона.

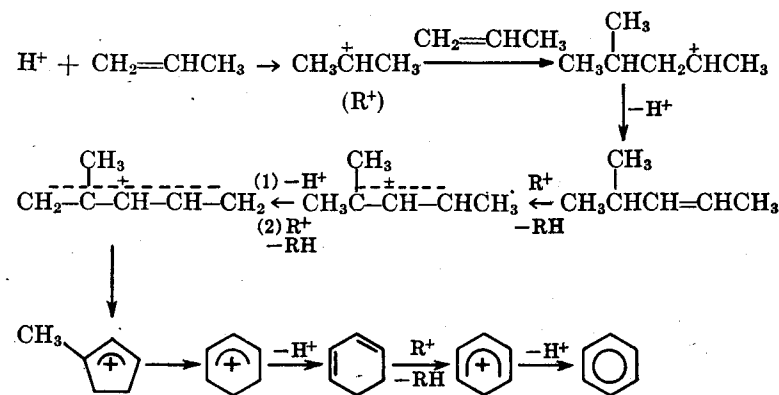
Возможность радикальной изомеризации олефинов в литературе обсуждалась [156, 192, 238], однако ее сторонники пока не представили убедительных теоретических и экспериментальных доказательств для решения вопроса о том, происходит ли изомеризация бутенов через промежуточное образование бутильного радикала путем присоединения и отщепления водорода или бутены изомеризуются через метилаллильный радикал путем отрыва и присоединения атома водорода. Часто вывод о радикальном механизме делают на основании близости селективностей изомеризации олефинов на исследуемом катализаторе и на металлах. Такое сопоставление может быть ошибочным, так как по своей природе и свойствам частицы, образующиеся при диссоциативной хемосорбции углеводов на металлах, которая сопровождается разрывом связей С-Н, не являются радикалами.

Реакции конденсации: перенос водорода и циклизация. Если ОН-группа обладает достаточной кислотностью, чтобы протонировать олефин с образованием адсорбированного иона карбония, то такой ион может присоединить другую молекулу олефина и превратиться

в адсорбированный ион карбония крупных размеров. Такая катионная полимеризация олефинов на кислых центрах цеолитов в действительности довольно обычна и часто наблюдается одновременно с миграцией двойной связи, механизм которой только что был рассмотрен. В чистом виде продукты катионной полимеризации были обнаружены только в некоторых случаях при низкотемпературных превращениях. Значительно чаще полимеризация осложняется другими процессами, такими, как перенос гидрид-иона и циклизация, в результате чего образуется сложная смесь продуктов. Если при полимеризации образуются молекулы, размер которых превышает диаметр больших полостей (обратный молекулярно-ситовой эффект [12]), эти крупные молекулы не могут десорбироваться и остаются в полостях, инициируя процесс коксообразования, в результате чего доступность активных центров уменьшается, а скорость диффузии во многих случаях снижается. В конечном счете такие процессы приводят к дезактивации катализатора.

Венуто, Гамильтон и Ландис [79] наглядно показали, каким образом увеличение температуры меняет последовательность реакций полимеризации. Дейтерированный РЗЭ-Х поместили в ампулу с жидким гексен-1 и смесь выдерживали при 64°C в течение 1 ч 45 мин. В жидкофазных продуктах были обнаружены изомеры гексена и в меньших количествах димеры и тримеры, причем все продукты подверглись частичному обмену на дейтерий. После растворения катализатора в водном кислотном растворе удалось установить, что в полостях цеолита удерживаются высокомолекулярные соединения с общей формулой $(C_6)_n$, где $n=2 > 3 > 4$. При пропускании этилена над цеолитом РЗЭ-Х было установлено, что состав продуктов уплотнения зависит от температуры реакции. Так, взаимодействие с этиленом при 93°C сопровождается образованием жидкого алифатического полимерного соединения, которое остается в порах цеолита, а в газовую фазу переходит небольшое количество парафиновых углеводородов. По мере постепенного повышения температуры до 213°C продукты уплотнения все более обогащаются ароматическими соединениями, а в газовой фазе найдена значительная концентрация парафиновых углеводородов, в основном изобутана. Эти данные иллюстрируют протекание реакции перераспределения водорода, характерной для превращений на кислотных цеолитных катализаторах. Для понимания ее закономерностей можно обратиться к сопряженной полимеризации олефинов в присутствии фосфорной кислоты, описанной Ипатьевым и Пайнесом [246]. В ходе этой полимеризации исходная молекула олефина превращается в два олигомера, один из которых обогащен, а другой обеднен водородом. Перенос гидрид-иона от углерода к иону карбония является важнейшей стадией этого процесса [247]. Хотя подробности механизма, в особенности на стадии циклизации, пока не выяснены, общее представление о последовательности полимеризации дает приводи-

мая ниже гипотетическая схема превращения пропилена в пропан и бензол. Эта схема включает такие важные стадии, как электрофильная циклизация пентадиенил-катиона в циклопентенил-катион [248] и перегруппировка стабильных циклопентенил- [249] и циклогексенил-катионов [250].



Другой путь циклоароматизации может быть связан с термическим превращением гексатриенов в циклогексадиены [251]. Продукт первичной димеризации должен сильнее адсорбироваться на катализаторе, чем исходный олефин, и это благоприятствует развитию вторичных реакций, в которые вступают соединения, образующиеся в ходе начальной стадии конденсации. Состав продуктов уплотнения, отлагающихся в порах цеолита, необычно сложен, в их составе не только алкилбензолы, но и полиалкилнафталины и другие еще более тяжелые полициклические ароматические соединения [252].

Исследуя полимеризацию олефинов на цеолите CaX при температурах 300–350°C, Нортон [253] обнаружил, что скорости полимеризации уменьшаются в ряду изобутен > пропилен > этилен, т. е. в соответствии со снижением стабильности ионов карбония. Жидкие продукты полимеризации пропилена и в этом случае отличались сложным составом, они содержали главным образом олигомеры $(C_3)_n$, где $n=2-6$. В этой работе впервые обращается внимание на то, что механизм образования продуктов конденсации на цеолитах во многом близок к механизму сопряженной полимеризации. На всех цеолитах X, за исключением образцов с обменными катионами переходных металлов, пропилен при 200°C полимеризуется значительно быстрее этилена [150]. Возможно, что на цеолитах с катионами переходных металлов полимеризация протекает по иному механизму.

Уикс и Болтон [254] исследовали изотопный состав продуктов превращения бутена-1 с атомом ^{13}C в положении 4 на глубоко декатионированном цеолите Y, который был получен прогреванием NH_4 -формы на воздухе при 550°C. Общее количество продуктов,

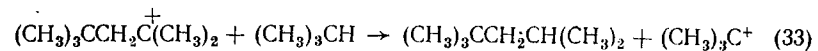
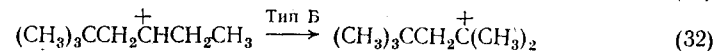
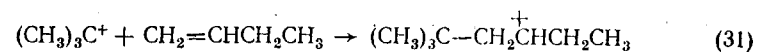
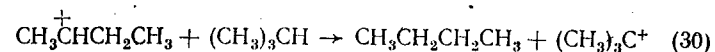
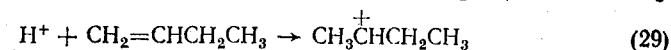
десорбированных из цеолита в вакууме при 50°С в течение часа, составляет 20% количества пропущенного бутена-1. Эти продукты на 44% состоят из изомеров октана, другие соединения представлены главным образом ненасыщенными углеводородами C₄ – C₉. Некоторые изомеры C₈ (2,4- и 3,4-диметилгексаны, а также 2,3,3- и 2,3,4-триметилпентаны), судя по масс-спектрам, имеют два меченых атома углерода и вполне могли образоваться в результате димеризации, изомеризации и переноса гидрид-иона, протекающих по карбониево-ионному механизму. В то же время некоторые изомеры (2,3- и 2,5-диметилгексаны, а также 2,2,4-триметилпентан) либо не содержали углеродной метки, либо содержали один или три меченых атома углерода. Анализ содержания меченых атомов в десорбированных углеводородах привел Уикса и Болтона к выводу, что полимерные продукты конденсации углеводородов в процессе десорбции расщепляются и путем неупорядоченного присоединения отдельных фрагментов вновь превращаются в мономерные молекулы. Исследование состава углеводородов C₄ – C₅, выделившихся в процессе десорбции при 200°С, подтвердило сложный характер перераспределения меченых атомов углерода, которое происходит за счет обратимых реакций конденсации и крекинга.

Увеличение температуры выше определенных пределов тормозит реакции конденсации, поскольку термодинамические факторы способствуют протеканию крекинга (табл. 8-1). Другая причина, по которой пониженные температуры могут оказаться благоприятными для конденсации, заключается в том, что уменьшение температуры повышает концентрацию олефинов в адсорбированном слое и, таким образом, увеличивает вероятность протекания этой бимолекулярной реакции. По-видимому, этой причиной можно объяснить результаты, полученные Ланидусом и другими авторами работы [255] при исследовании превращения изобутена на цеолите NaY, который, вероятно, содержал небольшой дефицит катионов. Было обнаружено, что повышение температуры реакции приводит к снижению общей конверсии и уменьшению выхода октенов с 96 до 31%. Подобное снижение выходов олигомеров указывает на увеличение роли вторичных реакций расщепления продуктов полимеризации.

При рассмотрении материала, изложенного в предыдущем разделе, может возникнуть один существенный вопрос. С одной стороны, было показано, что миграция двойной связи при температурах около 200°С на цеолитах Y, содержащих небольшое количество протонов или катионов Ca²⁺, практически не осложняется побочными реакциями. Такая изомеризация, очевидно, протекает через промежуточное образование мономерных карбониевых ионов, адсорбированных на поверхности катализаторов. С другой стороны, превращения олефинов на цеолитах с высокими степенями декатионирования и катионного обмена (NH₄Y или P3Э-Y) происходят при более низких температурах. Эти превращения сопровождаются реакциями конденса-

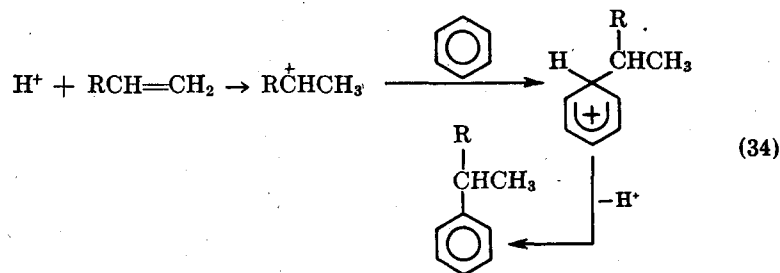
ции, а промежуточные поверхностные соединения отличаются очень сложным составом и вероятнее всего представляют собой продукты полимеризации. Остается не ясным, связана ли такая разница каталитических свойств с тем, что кислотные центры этих двух групп цеолитов отличаются между собой качественно, т. е. силой кислотных центров, или количественно, т. е. числом и концентрацией центров.

Алкилирование изопарафинов. По данным Гарвуда и Венуто [256], жидкофазная реакция этилена с избытком изобутана при 27°С на редкоземельной декатионированной форме цеолита X приводит к образованию жидкого алкилата, который в основном состоит из 2,3-диметилбутана; при повышении температуры скорость реакции увеличивается, но состав продуктов становится более сложным: алкилат содержит C₅ – C₉ и более тяжелые углеводороды. В подобных же условиях взаимодействие бутена-1 и бутена-2 с избытком изобутана в жидкой фазе при температурах 25–100°С на активированном цеолите P3Э-(NH₄)Y привело к получению смеси продуктов, в которой основными компонентами были триметилпентаны [257, 258]. Сложный характер зависимости направления этих реакций от времени и температуры, а также многообразие продуктов указывают на сложный механизм алкилирования. Предполагается, что реакция протекает через образование *n*-бутана, который в соответствии с экспериментами с меченым углеродом образуется из бутена-1. Отсюда был выведен цепной механизм, включающий стадии инициирования [реакции (29) и (30)] и развития цепи [реакции (31)–(33)], близкий к механизму, широко принятому для гомогенного алкилирования изопарафинов в присутствии сильных кислот типа H₂SO₄ и HF – BF₃.



Алкилирование ароматических углеводородов. Алкилирование является основной реакцией, которая протекает при взаимодействии олефиновых и ароматических углеводородов при температурах ≤ 300°С на цеолитах с различной кислотностью. Классическая модель, разработанная для аналогичных гомогенных реакций алкилирования по Фриделю – Крафтсу [259], предполагает, что атакующим агентом является ион карбония или сильно поляризованный комплекс со смещенным атомом водорода. Электрофильная атака этого агента на ароматическую π-электронную систему приводит к образованию бензениевого катиона, который, отщепляя протон, снова превраща-

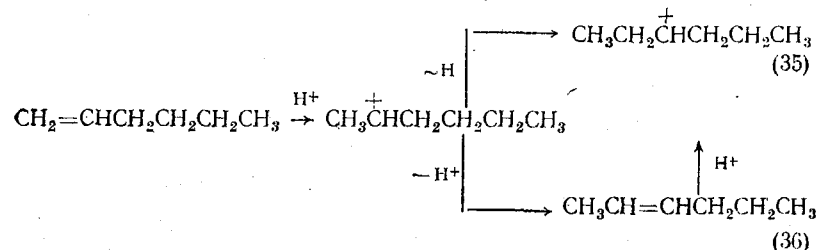
ется в ароматическую молекулу. Как показали работы исследовательской группы Mobil Oil [11, 12, 76–79, 244], использование цеолитов P3Э-X, P3Э-Y и H-морденита в качестве катализаторов алкилирования открывает широкие возможности для синтеза многих органических соединений. Согласно полученным данным, для того, чтобы при 200°С выходы моноалкилированного продукта были максимальными, а дезактивация катализаторов минимальной, необходимо придерживаться оптимальных условий и проводить реакции, используя избыток ароматических углеводородов по отношению к олефинам и поддерживая жидкофазный режим путем работы под давлением



[78]. Избыток ароматических углеводородов, по-видимому, подавляет конкурирующую реакцию полимеризации, которая протекает, если карбониевый ион атакует не бензольное кольцо, как при алкилировании, а другую молекулу олефина, в результате чего образуются не продукты алкилирования, а продукты уплотнения и катализатор дезактивируется. Это предположение подтверждается данными ИК-спектроскопического исследования адсорбции бензола и бутена-1, полученными Уиксом и Болтоном [236] при комнатной температуре на водородной или дегидроксилированной форме цеолита NH₄Y. При последовательной адсорбции бензола и бутена-1 они наблюдали образование адсорбированного *втор*-бутилбензола. Однако, если вначале адсорбировали олефин и выдерживали его в контакте с цеолитом достаточно долго, чтобы образовались продукты полимеризации, при последующем напуске паров бензола алкилирование не происходило. Что касается необходимости поддерживать жидкофазный режим, то это второе условие оптимизации процесса подчеркивает важность эффективного отвода из полостей цеолитных кристаллов продуктов алкилирования, которые менее летучи, чем исходные реагенты, и поэтому способны сильнее удерживаться в цеолитах (см. предыдущий раздел).

Толуол алкилируется пропиленом на 3 порядка быстрее, чем этиленом [11]; это согласуется с предположением о том, что в процессе алкилирования олефины превращаются в положительно заряженные частицы. Алкилирование бензола гексенем-1 при 80°С приводит к образованию 2- и 3-фенилгексанов [38]. Образование

гексил-3-катиона может произойти либо путем 1,2-сдвига водорода [реакция (35)], либо путем отрыва и последующего присоединения протона [реакция (36)]. Эти неразветвленные катионы захватываются молекулами бензола по всей вероятности еще до того, как они

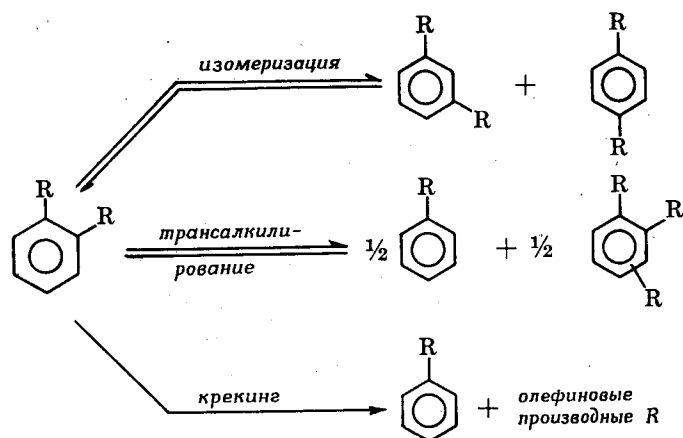


смогли преодолеть энергетический барьер, необходимый для перегруппировки в более стабильные третичные катионы путем образования первичных катионов или протонированных циклопропанов. При исследовании конкурирующего алкилирования этиленом бензола и толуола при 125–180°С на цеолите P3Э-X было показано, что толуол, молекула которого имеет большую электронную плотность, чем у бензола, отличается повышенной реакционной способностью и алкилируется преимущественно в *орто*- и *пара*-положения [260]. Эти данные хорошо согласуются с правилом селективности Брауна [261], установленным для реакций электрофильного ароматического замещения. В соответствии с правилом Брауна, между относительной скоростью образования *пара*-изомера и соотношением выходов *пара/мета* существует пропорциональная зависимость, которая объясняется принципом линейности свободных энергий. Если в алкилировании толуола и бензола этиленом образуется этил-катион, то в этой реакции он ведет себя как электрофильный агент с высокой реакционной способностью, но сравнительно низкой селективностью. Катион такого же типа образуется в системе C₂H₅Br – GaBr₃ – AgH. Все рассмотренные данные полностью соответствуют представлениям об алкилировании как о реакции электрофильного ароматического замещения.

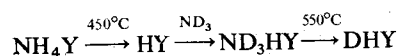
Выше мы отмечали, что результаты ряда кинетических исследований согласуются с механизмом Ридила, хотя при исследовании алкилирования бензола этиленом на H-мордените Беккер и сотр. [114] получили более сложные кинетические зависимости.

Превращение алкилароматических углеводородов. Селективное образование моноалкилзамещенных соединений при взаимодействии ароматических углеводородов с олефинами, о которых только что шла речь, требует сравнительно мягких условий. В более жестких условиях на цеолитах с различной кислотностью происходят более глубокие превращения трех основных типов: 1) миграция алкильных групп относительно бензольного кольца, наблюдаемая у поли-

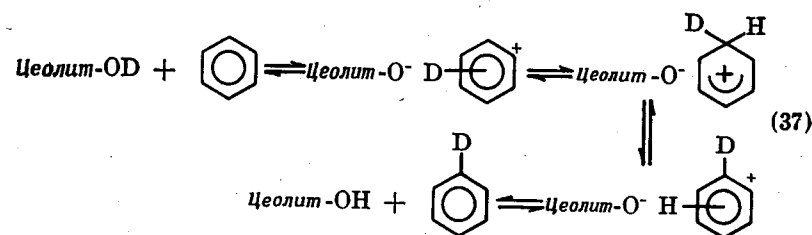
алкилзамещенных бензолов; 2) трансалкилирование (диспропорционирование), т. е. перенос алкильных групп с одного кольца на другое; 3) отщепление алкильных групп от кольца (дезалкилирование) — реакция обратная алкилированию [уравнение (34)].



Модели протонирования ароматических углеводородов. Венуто, Ву и Каттанас [76] путем обработки водородной формы цеолита Y дейтероаммиаком по схеме



приготовили частично дейтерированный цеолит HY и пропускали над ним при 77°C бензол. Они показали, что дейтерий из цеолита переходит в молекулу бензола, но среди продуктов дейтерирования встречается главным образом монодейтерированный бензол- d_1 , а полидейтерированные частицы образуются в незначительном количестве. Это указывает на то, что множественный обмен с бензолом практически не происходит. В близких условиях при дейтерировании толуола в H—D-обмен вступают атомы водорода кольца, а не алкильной группы (ср. работу [262]), и обмен при 24°C приводит к получению толуола- d , с соотношением *пара* : *мета* : *орто*, равным 12,2 : 1,0 : 7,8. Дейтерирование смеси толуола и бензола протекает в соответствии с правилом селективности Брауна, рассмотренным в предыдущем разделе. Все полученные данные согласуются с механизмом электрофильного ароматического замещения под действием протонированных частиц, который предполагает, что направление атаки электрофильного агента сильно зависит от стерических эффектов заместителя. Для взаимодействия бензола с дейтерированным цеолитом авторы работы [71] предлагают следующий механизм:



Этот механизм не уточняет, происходит ли промежуточное образование π - или σ -комплексов, хотя по аналогии с алкилированием по Фриделю—Крафтсу, образование таких комплексов весьма вероятно.

Исследование перераспределения дейтерия между C_6H_6 и C_6D_6 на цеолитах CaY и LaY [14] показало, что изменение температуры активации почти одинаково отражается на активности катализаторов в H—D-обмене и дезалкилировании кумола, поэтому авторы предполагают общий механизм обеих реакций.

Дезалкилирование. Ионный механизм. Допустив, что алкилирование ароматических соединений олефинами происходит в соответствии с механизмом, изображенным уравнением (34), мы должны предположить, что при более высоких температурах, при которых алкилароматические соединения становятся менее устойчивыми по сравнению с олефином и исходным ароматическим углеводородом, будет протекать обратная реакция (табл. 8-1). Об этом же говорят и многочисленные данные по дезалкилированию, в особенности результаты исследования крекинга кумола, который широко используется в качестве модельной реакции для сравнения каталитической активности (см. например, табл. 8-3). Исходя из кинетических факторов (стабильности различных ионов карбония) или из термодинамических соображений (зависимости констант равновесия от температуры — табл. 8-3), можно предположить, что легкость отщепления алкильных групп должна уменьшаться в такой последовательности: C_6H_5 -*трет*- $\text{C}_4\text{H}_9 > \text{C}_6\text{H}_5$ -*изо*- $\text{C}_3\text{H}_8 > \text{C}_6\text{H}_5$ - $\text{C}_2\text{H}_5 > \text{C}_6\text{H}_5$ - CH_3 .

Насколько известно, прямых измерений такой серии проведено не было, но опубликованные данные в целом подтверждают эту закономерность.

Уорд [201] исследовал изменения ИК-спектров цеолита HY в области валентных колебаний гидроксильных групп в процессе крекинга кумола при 250°C . Он наблюдал, как во время реакции постепенно уменьшалась интенсивность высокочастотной полосы, а интенсивность низкочастотной полосы оставалась без изменения до тех пор, пока температура реакции была ниже 325°C . По мнению Уорда, эти данные указывают на то, что каталитически активными центрами в этой реакции являются гидроксильные группы, среди кото-

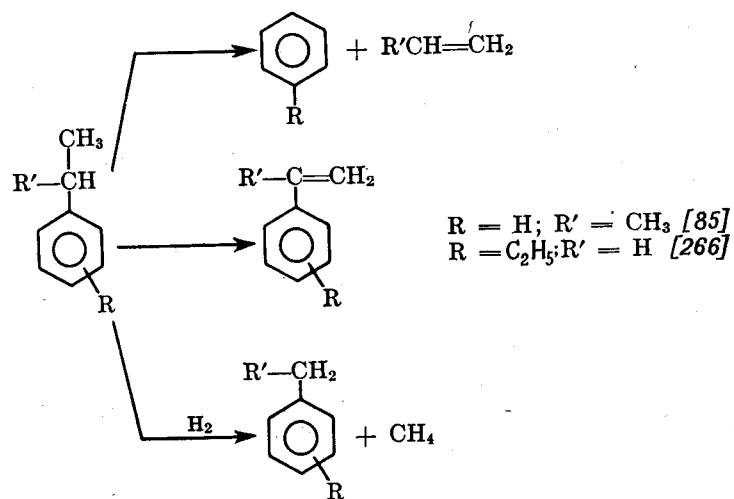
рых более легкодоступные группы O_1-N способны взаимодействовать с кумолом при сравнительно низких температурах. Выяснилась еще одна подробность. В спектрах, полученных вскоре после того, как на цеолит был подан кумол и началась реакция, было обнаружено, что большая часть брэнстедовских центров по-прежнему существует в виде исходных OH -групп и не превращается в какие-либо адсорбированные катионы карбония. По-видимому, ионы карбония, образующиеся при протонировании, представляют собой очень реакционноспособные частицы, которые быстро достигают равновесия с реагентами и продуктами, и поэтому об их концентрации в данный момент времени нельзя судить по стехиометрическим соотношениям. Поскольку плавное уменьшение интенсивности полос поглощения валентных колебаний OH -групп сопровождается постепенным снижением каталитической активности, исчезновение из спектра полос поглощения валентных колебаний OH -групп, вероятно, вызвано усилением взаимодействия водорода гидроксильных групп с продуктами коксообразования, которое в спектрах проявляется сдвигом в низкочастотную область и уширением полос.

В работе [263] высказано предположение, что реакция дезалкилирования протекает одновременно на двух активных центрах катализатора. Эту гипотезу мы обсудим несколько позже, так как она была разработана при исследовании двух конкурентных реакций дезалкилирования и изомеризации.

Все имеющиеся данные говорят о том, что при $500^\circ C$ крекинг кумола дает единственный ароматический углеводород — бензол, однако состав алифатических продуктов зависит от условий дезалкилирования. Чистый пропилен был получен, если реакция проводилась: 1) на различных по составу цеолитах в импульсном реакторе при температуре $300-500^\circ C$ [106, 264]; 2) на цеолитах Y , промотированных добавкой HCl , в проточном реакторе при температуре $250^\circ C$, парциальном давлении кумола $< 0,05$ атм [220]; 3) на различных цеолитах Y в проточном реакторе при $260^\circ C$ и $P_{\text{кумола}}$, равном давлению насыщенного пара при $20^\circ C$ [50, 131]; 4) на цеолитах CaY , SeY и HY в проточном реакторе при $350-450^\circ C$ и $P_{\text{кумола}}$, равном $0,047$ атм. Пропилен ($0,78$ молей на моль C_6H_6) в смеси с различными другими алифатическими углеводородами был обнаружен в продуктах реакции, полученных в проточном реакторе в присутствии цеолита CaX при $470^\circ C$ и $P_{\text{кумола}}$, равном 1 атм [133]. Наконец, при крекинге кумола в проточном реакторе при $325^\circ C$ на цеолите LaY , активированном при $550^\circ C$, и $P_{\text{кумола}}$, равном $0,04$ атм, был найден главным образом пропан, а пропилен обнаружено не было [14]. Используя ту же лантановую форму цеолита Y , Рабо и Пуцма [14] показали, что повышение температуры активации от 550 до $700^\circ C$ и $750^\circ C$ при сохранении остальных перечисленных выше условий сопровождается уменьшением степени превращения. При $T_{\text{акт}}$, равной $550^\circ C$, конверсия превышает 98% ,

а при $T_{\text{акт}}$, равных 700 и $750^\circ C$, она снижается до 60 и 20% соответственно. Соотношение пропилен и пропан при температуре $550^\circ C$ остается меньшим $0,05$, а при 700 и $750^\circ C$ становится соответственно выше 20 и 50 . На цеолите CaY , активированном при $550^\circ C$, была достигнута конверсия 50% , а соотношение пропилен и пропан было эквимолярным. По мере увеличения продолжительности реакции, проведенной на цеолите LaY ($T_{\text{акт}} = 550^\circ C$), соотношение пропилен и пропан увеличилось от $< 0,02$ до $2,3$, а общий выход углеводородов C_3 возрос от $0,54$ до $0,91$ моля на моль C_6H_6 . Эти данные можно объяснить, если допустить, что первичный крекинг кумола дает бензол и пропилен, однако в дальнейшем пропилен подвергается вторичным реакциям гидридного переноса и превращается в пропан. Донорами гидрид-ионов, которые в ходе экзотермической реакции присоединяются к изопропил-катиону, очевидно, являются кумол, пропилен и продукты полимеризации. Аналогичное соотношение продуктов было получено при проведении дезалкилирования на катализаторах Фриделя — Крафтса, когда алкилбензолы обрабатывали $AlCl_3 - H_2O$ [268]. Чем более активным является катализатор, тем больший вклад вносят вторичные реакции. Другой причиной дефицита олефинов в продуктах дезалкилирования может быть высокое парциальное давление кумола, поскольку оно способствует протеканию бимолекулярной реакции переноса гидрид-ионов. Примером другой реакции дезалкилирования, которая, подобно крекингу кумола, может привести к образованию парафиновых углеводородов, является дезалкилирование *трет*-бутилбензола на цеолите $P3E-X$ при $260^\circ C$ [12]. В этой реакции газообразные продукты представлены главным образом изобутаном.

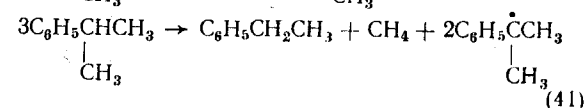
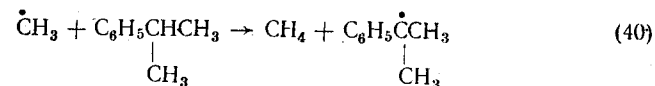
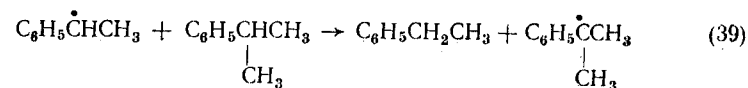
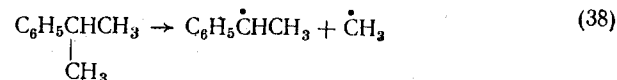
Радикальный механизм. При температурах крекинга $> 500^\circ C$ дезалкилирование может протекать и по другому механизму, о чем можно судить по появлению в продуктах, наряду с бензолом, других ароматических углеводородов. На основании исследования крекинга кумола на цеолитах Y со щелочными и щелочноземельными катионами Ричардсон [85] пришел к выводу о существовании трех параллельных путей превращения кумола при $550^\circ C$: обычного дезалкилирования с образованием бензола и пропилен, дегидрогенизации до α -метилстирола (возможно, водорода) и, наконец, деметилирования, при котором образуется этилбензол (и, возможно, с одновременным поглощением водорода — метан). В дальнейшем этилбензол дегидрируется до стирила. Два последних направления реакции проявляются только при высоких температурах и по сравнению с алкилированием они должны отличаться более высокими величинами энергии активации. По этой причине Ричардсон отнес их к реакциям радикального типа. На основе анализа продуктов, образующихся при $550^\circ C$ при постоянной объемной скорости, для различных цеолитов были получены следующие соотношения между вкладами карбониево-ионных и радикальных реакций: $LiY - 0$, $BaY - 0,43$, $CaY - 2,03$, $MgY - 250$ и $HY - \infty$.



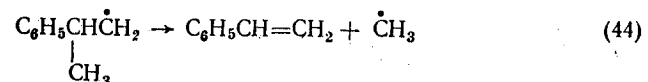
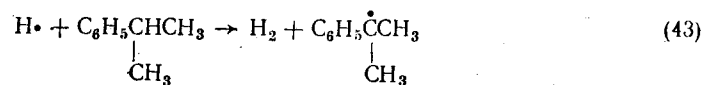
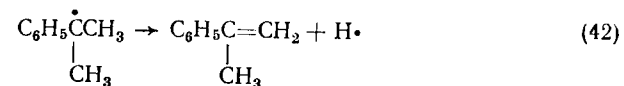
Эти отношения являются очень приближенными, так как на примере цеолита ВаУ было показано, что они возрастают при увеличении времени контакта сырья с катализатором. Ричардсон считает, что поскольку активность в реакции радикального типа не снижается при отравлении катализаторов хинолином, а наибольшей активностью обладают цеолиты с наименьшей кислотностью, активными центрами в таких реакциях являются обменные катионы. По его мнению, эти катионы способны участвовать в процессах электронного переноса. Примерно такую же последовательность превращений предполагают Форни и Карра [266] для реакции *n*-диэтилбензола при 500–568°С на частично декатионированном, но не аморфизованном цеолите NH₄X ($T_{акт} = 570^\circ\text{C}$). Дезалкилирование на кислотных центрах дает этилбензол, дегидрогенизация приводит к этилстиролам, а деметилирование — к метилэтилбензолам. Соотношение вкладов карбониево-ионных и радикальных реакций уменьшается с увеличением времени контакта, поэтому авторы пришли к выводу, что в выбранных условиях алкилирование достигает равновесия, а дегидрогенизация и деметилирование его не достигают. Продукты радикальных реакций отсутствовали при превращении *n*-диэтилбензола на цеолите NaX, по мере увеличения степени обмена на NH₄⁺-ионы выход этих продуктов увеличивается, причем одновременно наблюдается рост интенсивности сигнала в спектрах ЭПР соответствующих цеолитов. Отнесение этого сигнала к каким-либо радикалам авторы не провели. Форни и Карра пришли к выводу, что полученные данные можно объяснить, если допустить иницирование гомогенных реакций крекинга гетерогенными реакциями, протекающими на поверхности катализаторов. Биренбаум и другие авторы работы [120] обнаружили в продуктах крекинга кумола, проведен-

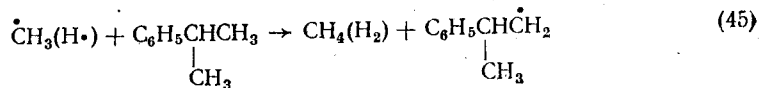
ного при 300°С на водородной и деалюминированной формах морденита, следы этилбензола и толуола. Поскольку выход этих углеводородов несколько увеличился, когда вместо гелия в качестве газа-носителя стали использовать водород, их отнесли к продуктам радикальных реакций.

Попытаемся теперь развить представления Форни и Карра [266] и сопоставить данные по свободнорадикальному механизму дезалкилирования с хорошо известными результатами, полученными при исследовании некаталитического термического крекинга [267]. Учитывая, что отрыв атома водорода от молекулы кумола должен по всей вероятности произойти из бензильного положения, дегидрогенизацию до α -метилстирола [реакции (42) и (43)] можно объяснить обычным гомолитическим обрывом цепной реакции (см. выше); слабая атака на метильную группу может привести к образованию стирола [реакции (44) и (45)]. С другой стороны, образование этилбензола — продукта деметилирования кумола — трудно объяснить механизмом цепной реакции. Качественно появление всех продуктов можно было бы объяснить, если предположить, что превращение кумола включает стадию иницирования [реакции (38)–(40)] и стадию развития короткой цепи. Пока остается не ясным, может ли процесс иницирования протекать на определенных центрах цеолитов. Иницирование:

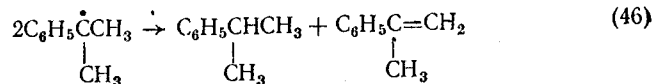


Развитие цепи:





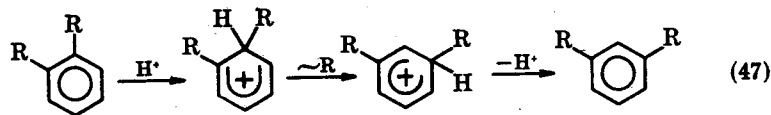
Обрыв цепи:



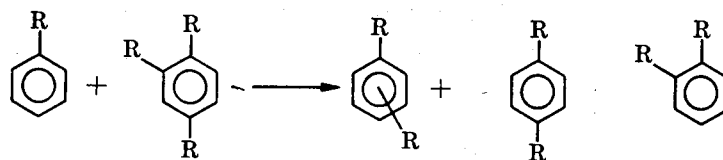
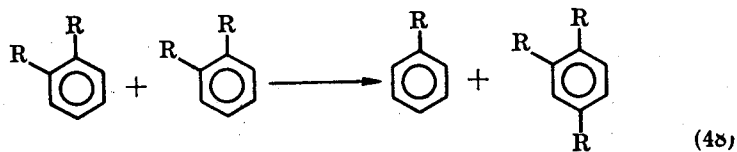
Изомеризация и переалкилирование. При 150–350° С, т. е. в интервале температур, которые сравнительно низки и по термодинамическим соображениям не способствуют дезалкилированию, алкилароматические углеводороды в присутствии цеолитов с различной кислотностью подвергаются изомеризации и переалкилированию. Эти реакции протекают с низкими тепловыми эффектами и между собой они взаимосвязаны. Поэтому мы рассмотрим их вместе.

Модели. Наиболее подробно исследованы те реакции изомеризации — переалкилирования, которые протекают при комнатной температуре в присутствии классических катализаторов Фриделя — Крафтса, таких, как активированный водой хлористый алюминий. Опубликованные результаты указывают на сложный механизм этих реакций. Поэтому прежде чем приступить к рассмотрению экспериментальных данных по изомеризации — переалкилированию на цеолитах с различной кислотностью, мы остановимся на некоторых работах, выполненных на катализаторах Фриделя — Крафтса.

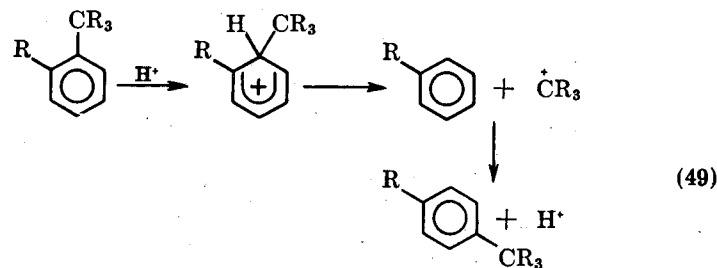
В присутствии кислых катализаторов изомеризация может протекать по крайней мере по трем различным механизмам: внутримолекулярному, межмолекулярному и диссоциативному. Межмолекулярный механизм предусматривает переалкилирование, а диссоциативный — сочетание обратимых реакций дезалкилирования и алкилирования. Наиболее важной стадией внутримолекулярного механизма [268] является 1,2-сдвиг алкильной группы в бензениевом ионе [реакция (47)]; для более подробного анализа этого механизма необхо-



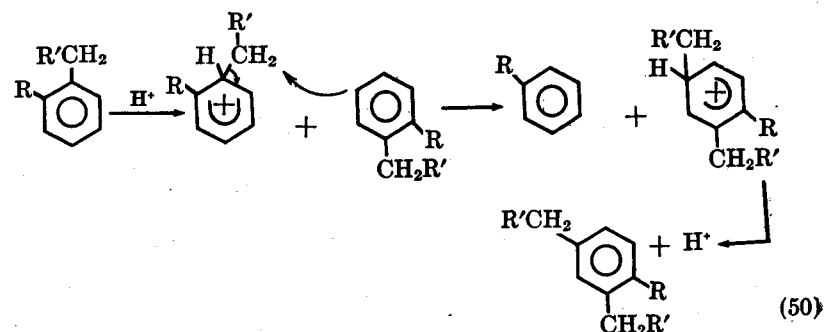
димо рассматривать роль промежуточных π -комплексов. Межмолекулярный механизм [269] предполагает протекание переалкилирования [реакция (48)] по одному из тех направлений, на которых мы остановимся подробнее. К этому механизму обратились по той при-



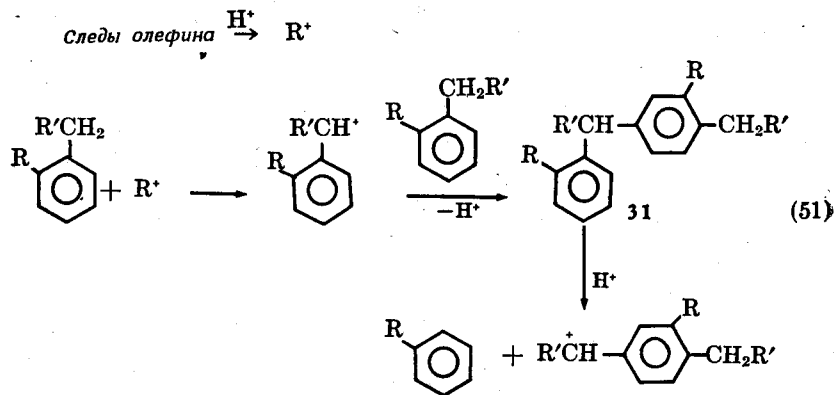
чине, что в некоторых случаях распределение изомеров в продуктах нельзя объяснить протеканием реакции путем серии 1,2-сдвигов. В частности, при исследовании изомеризации этилбензола-1-С¹⁴ на катализаторах $\text{AlBr}_3 - \text{HBr}$ при 0° С было установлено, что изомеры с меткой у атома углерода в положении 2 образуются в меньших концентрациях, чем изомеры с меткой в положениях 3 и 4 [270]. При любом механизме наблюдаемая скорость изомеризации углеводородов с различными алкильными группами R уменьшается в следующем ряду: R = изопропил > этил > метил. Эта разница в скоростях изомеризации увеличивается при изменении механизма от внутри- до межмолекулярного [269]. В частности, авторы работы [269] рассчитали теоретические соотношения констант скоростей отдельных стадий для каждого механизма и, сопоставляя эти расчетные данные с экспериментальными, определили вклад внутри- и межмолекулярного механизмов в процессе изомеризации различных алкилзамещенных углеводородов на катализаторе AlCl_3 . Оказалось, что ксилолы превращаются только внутримолекулярно, *трет*-бутилтолуолы — межмолекулярно, этилтолуолы — более чем на 84% внутримолекулярно, а изопропилтолуолы — более чем на 84% межмолекулярно. Изомеризация ароматических углеводородов, содержащих третичную алкильную группу, может протекать и по третьему механизму, включающему образование *трет*-алкил-катиона, полный отрыв третичной алкильной группы и последующие реакции изомеризации и переалкилирования [реакция (49)].



Существует мнение, что переалкилирование может происходить не только путем алкилирования — дезалкилирования, но и по двум другим различным механизмам. В соответствии с первым механизмом [271] алкильная группа бензениевого иона подвергается нуклеофильной атаке со стороны бензольного ядра второй ароматической молекулы и затем, не превращаясь в карбониевый ион и не перегруппировываясь, присоединяется к этой молекуле [реакция (50)].



С помощью меченых атомов Стрейтвизер и Риф [272] измерили скорости падения радиоактивности и рацемизации при обработке оптически активного этилбензола- $(\alpha^{14}\text{C})$ в присутствии $\text{GaBr}_3 - \text{HBr}$ в избытке бензола и на основании полученных данных предложили цепной механизм образования катионов [уравнение (51)]. В соответствии с этим механизмом вначале путем разрыва $\alpha\text{-C}-\text{H}$ -связи и переноса гидрид-иона происходит образование бензильных ионов, а затем промежуточных 1,1-диарилметанов (31). С учетом относительной стабильности карбониевых ионов такой механизм позволяет предсказать, что скорость реакции должна уменьшаться в ряду изо-



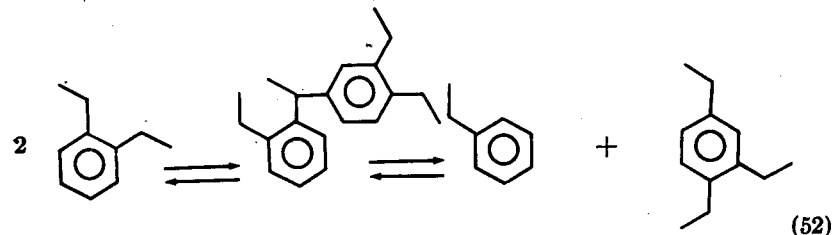
пропил > этил > метил, а если R представлена третичной бутильной группой, такая реакция вообще невозможна.

В следующем разделе данной главы мы будем называть рассмотренные выше пути превращения алкилароматических соединений внутримолекулярной изомеризацией, межмолекулярной изомеризацией, переалкилированием путем переноса алкильной группы, переалкилированием путем образования бензильных катионов и переалкилированием путем алкилирования — дезалкилирования.

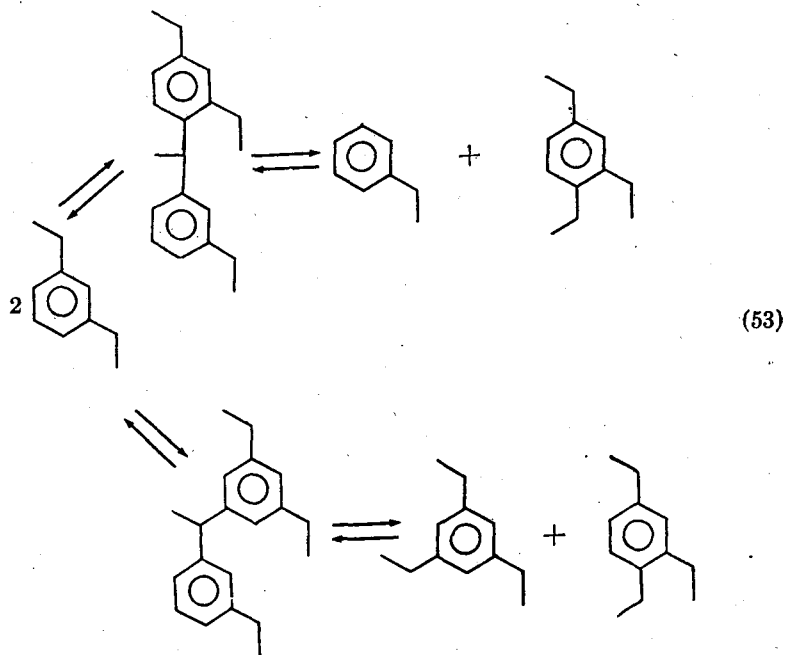
Изомеризация и переалкилирование на цеолитах. На цеолитах вы-

полнен ряд работ по переалкилированию моноалкилбензолов до бензола и диалкилбензолов. В частности, превращение толуола на цеолите P3Э-X исследовалось в жидкой фазе под давлением 25 атм при 264°C [78, 273], эта же реакция изучалась при 400°C на активированных NH_4 -формах цеолита Y и морденита [70], а также на образцах цеолита Y и морденита, полученных путем декатионирования или введения многозарядных катионов [110]. В работах [14, 120, 220] исследовано переалкилирование кумола, которое является побочной реакцией, протекающей при крекинге. При изучении превращения ксилолов [2, 102, 159, 165, 212, 274, 275], метилэтилбензолов [73, 155, 263, 277, 278] и диэтилбензолов [279] было показано, что изомеризация и переалкилирование протекают одновременно.

Болтон, Ланевала и Пикерт [279] измерили скорости изомеризации и трансалкилирования жидкого *o*-диэтилбензола при 170°C на активированном цеолите $\text{Ce}(\text{NH}_4)\text{Y}$ и определили состав продуктов, образующихся в различные промежутки времени. Согласно полученным данным, вначале наблюдается образование только этилбензола и 1,2,4-триэтилбензола; изомеры диэтилбензола и 1,3,5-триэтилбензола появляются лишь после того, как концентрация 1,2,4-триэтилбензола достигает достаточно большой величины. Аналогичная последовательность выделения продуктов отмечена при превращении *n*-диэтилбензола. Если в качестве исходного соединения был взят *m*-диэтилбензол, оба изомера триэтилбензола появляются в продуктах реакции одновременно, хотя и в этом случае раньше изомерных диэтилбензолов. Кажущаяся скорость изомеризации *орто*-изомера увеличивается при добавлении в реакционную смесь 25 мол.% бензола и 1,3,5-триэтилбензола. Авторы пришли к выводу, что изомеризация происходит главным образом путем межмолекулярного переалкилирования, а не по внутримолекулярному механизму. По мнению Болтона, Ланевалы и Пикерта, переалкилирование протекает через образование бензильных катионов, которые, как это показано на схеме реакции (52), непосредственно превращаются преимущественно в 1,2,4-триэтилбензол и этилбензол. Таким же образом происходит реакция в случае *n*-диэтилбензола, хотя *m*-изомер [реакция (53)] может дать оба триэтилбензола. Образование 1,2,3-триэтилбензола связано со значительными стерическими затруднениями, и поэтому предполагается, что он может образовываться лишь в следовых концентрациях. Конечно, к такому же распределению продуктов может привести



и переалкилирование путем переноса алкильных групп, а поскольку из данной работы [279] можно сделать лишь заключение о том, что изомеризация протекает путем переалкилирования, конкретный механизм в данном случае остается неустановленным. Для того чтобы сопоставить эти выводы с теми результатами, которые были получены не на цеолитах, а на классических катализаторах Фриделя — Крафтса, можно рассмотреть данные Ола и сотр. [286] по изомеризации *o*-диэтилбензола в присутствии $AlCl_3 - H_2O$ при $\sim 25^\circ C$. Эти данные показывают, что реакция изомеризации предшествует переалкилированию и она ингибируется добавками бензола, поэтому превращение *o*-диэтилбензола авторы связывают с внутримолекулярным механизмом изомеризации. Такая разница в результатах, по-видимому, не связана с различиями в температурах, так как в дальнейшем будет видно, что по крайней мере для цеолитов повышение температуры способствует протеканию реакции внутримолекулярно. Однако вне зависимости от причины этих различий, рассмотренный случай является еще одним примером того, что цеолиты в силу особенностей их структуры более благоприятны для бимолекулярных реакций, чем другие кислотные катализаторы.



В другой работе, выполненной на том же катализаторе, Болтон и Ланевала [274] обнаружили, что в жидкофазных условиях ксилолы одновременно подвергаются переалкилированию и изомеризации при

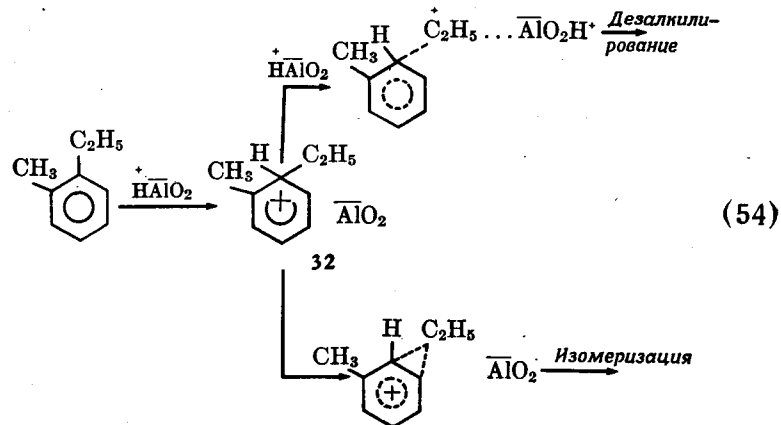
более высоких температурах, чем диэтилбензолы ($250-300^\circ C$), однако анализ продуктов и в этом случае показал, что изомеризация в значительной степени происходит путем переалкилирования. В одном из предыдущих разделов данной главы мы уже упоминали работу [212], в которой путем исследования зависимости скорости жидкофазной изомеризации от размеров кристаллитов катализатора Mobil AP [275] было установлено, что при $205^\circ C$ эта реакция протекает внутримолекулярно. Трудно сказать, может ли подобное несоответствие быть связано с тем, что обе работы выполнены на различных катализаторах. Наконец, можно отметить, что Болтон и сотр. [280] в работе по исследованию превращения *трет*-бутилбензола указали на возможность переалкилирования, при котором *орто*-изомер непосредственно переходит в *пара* без образования *мета*-изомера. Поскольку в этой реакции образование бензильных катионов невозможно, было сделано предположение о переалкилировании за счет сдвига алкильной группы, однако вероятность переалкилирования путем дезалкилирования — алкилирования полностью исключить нельзя.

Чичери [155, 276, 278] провел серию работ по сравнительному изучению превращения 1-метил-2-этилбензола в присутствии водорода на цеолитах и на аморфном алюмосиликате. Данные, полученные на алюмосиликате и на цеолите $Ca(NH_4)Y$ ($T_{акт} = 540^\circ C, H_2$), позволяют предположить, что при низких температурах, близких к тем, при которых Болтон и сотр. [279] исследовали диэтилбензолы, изомеризация протекает главным образом межмолекулярно, а при более высоких — внутримолекулярно. В частности, на цеолите $Ca(NH_4)Y$ при $204^\circ C$ превращение было приблизительно на 80% межмолекулярным, а при $315^\circ C$ приблизительно на 80% внутримолекулярным. По сравнению с алюмосиликатом цеолит как катализатор более благоприятен для протекания межмолекулярных реакций. К этому выводу Чичери пришел не только при сопоставлении кажущихся энергий активации (E_a изомеризации оказалось больше, чем E_a переалкилирования), но и на основе детального анализа продуктов. Для того, чтобы изомеризация протекала путем переалкилирования, необходим перенос одних и тех же алкильных групп: метильных или этильных. Если происходит перенос только одной группы, вместо продуктов изомеризации образуется смесь ксилолов и диэтилбензолов. На первой стадии переалкилирования соотношение вероятностей переноса этильных групп и метильных при $204^\circ C$ для цеолита составляет 37, а для алюмосиликата — 14. Допуская, что преимущественная миграция этильных групп сохраняется и на второй стадии, Чичери по содержанию ксилолов и диэтилбензолов в продуктах оценил вклад переалкилирования в реакцию изомеризации.

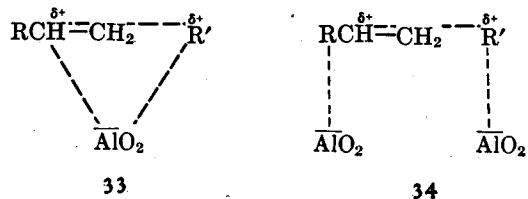
Пытаясь объяснить, почему на цеолитах Y изомеризация путем переалкилирования протекает значительно легче, чем на аморфном

алюмосиликате, Чичери и Хиксон [155] выдвинули следующее предположение. Внутримолекулярная изомеризация протекает исключительно на бренстедовских центрах, которые преобладают в алюмосиликате, тогда как для переалкилирования необходимы льюисовские центры или пара, каждая из которых состоит из центра Бренстеда и центра Льюиса. Предполагается, что льюисовские центры осуществляют перенос гидрид-ионов, необходимых для образования бензильных ионов, которые в свою очередь инициируют развитие цепи превращений, приводящих к переалкилированию. Анализ литературных данных дает возможность предположить два других объяснения легкости переалкилирования на цеолитах. Уанг и Хансфорд [281] путем программированного нагревания в интервале 50–350°С исследовали состав продуктов термодесорбции толуола, адсорбированного цеолитом NH_4Y ($T_{\text{акт}} = 400^\circ\text{C}$) и аморфным алюмосиликатом. Оказалось, что по сравнению с алюмосиликатом цеолит, который адсорбирует в 2,5 раза больше толуола, способен удерживать толуол до значительно более высокой температуры. Отсюда они сделали вывод, что многие вещества, сильно адсорбируясь цеолитом, повышают концентрацию реагентов и различных промежуточных соединений в его порах и тем самым облегчают протекание бимолекулярных реакций. Таким образом, если даже допустить, что взаимодействие реагентов с активными центрами цеолитов и алюмосиликатов происходит с одинаковыми скоростями, на цеолитах различные стадии реакции должны протекать быстрее. Остановимся на третьей гипотезе.

Биренбаум, Патридж и Вайс [263] при еще более высокой температуре (360°С) исследовали превращение 1-метил-2-этилбензола на Н-мордените (11,2% Al_2O_3) и на практически полностью dealюминированном мордените (0,1% Al_2O_3), которые предварительно были активированы при 538°С. Основными продуктами реакции на мордените были изомеры метилэтилбензола и толуол. Поскольку триалкилбензолы не образовались, авторы считают толуол продуктом дезалкилирования, а не переалкилирования. При переходе к dealюминированному мордениту соотношение продуктов изомеризации и дезалкилирования возросло от 2,6 до 100. По мнению авторов работы [263], такое увеличение является результатом резкого снижения концентрации тетраэдров AlO_4 (в работе они обозначены просто AlO_2). В более ранней работе Мацумото и сотр. [282] высказали предположение, что бензениевый ион 32, адсорбированный на центре AlO_2 , может либо сразу образовать продукты внутримолекулярной изомеризации, либо подвергнуться дезалкилированию. Однако для того, чтобы превращение пошло по пути дезалкилирования, необходимо чтобы в близости от карбониевого иона находился еще один центр AlO_2 , способный оторвать этил-катион, как это и показано на схеме реакции (54). Эта схема, по-видимому, нуждается в некотором уточнении, поскольку группа AlO_2 , которая должна оторвать



этил-катион, несет протон и поэтому вначале должна подвергнуться депротонированию. Однако в целом высказанное предположение несомненно заслуживает внимания. В предыдущих разделах мы уже отмечали, что многие реакции, в частности крекинг парафиновых углеводородов, включают важную стадию расщепления карбониевого катиона на стабильную молекулу и катион меньшего размера. Для того чтобы процесс такого расщепления произошел на цеолите, вероятно, необходимо образование переходного комплекса между центром AlO_2 , несущим отрицательный заряд, и катионом, положительный заряд которого делокализован на ближайших атомах углерода. Однако вопрос о том, достаточно ли для такого процесса присутствия изолированных центров AlO_2 (33) или необходимо наличие пары соседних центров (34), до сих пор остается открытым.



Если превращение промежуточных катионов, как это утверждают авторы работы [282], действительно требует присутствия двух соседних центров, можно сделать вывод о том, что кристаллическая структура цеолитов играет важную роль в катализе, поскольку она достаточно определенно устанавливает расстояния между отдельными активными центрами.

Таким образом, рассматривая причины, по которым изомеризация путем переалкилирования легче протекает на цеолитах, чем на аморфных алюмосиликатах, мы остановились на трех гипотезах, каждая из которых акцентирует внимание на какой-либо одной особенности

структуры цеолитов: присутствию льюисовских кислотных центров, высокой адсорбционной емкости при температурах реакции и упорядоченном расположении атомов в каркасе, которое допускает благоприятную локализацию соседних центров. Выбор наиболее приемлемого объяснения может быть сделан в процессе более детальных исследований.

Таблица 8-4

Соотношение продуктов изомеризации и трансэтилирования 1-метил-2-этилбензола на различных цеолитах^a [155, 276]

Цеолит	T _{акт.} , °C	Степень превращения, %		Изомеризация/трансэтилирование	
		204°C	315°C	204°C	315°C
Алюмосиликат	530	0,64	5,1	0,6	5,8
NH ₄ Y (степень обмена 80%)	540	9,6		0,35	
NH ₄ Y (степень обмена > 99%)	540	72		0,9	
MgY	540	0,24	5,9	0,03	2,3
CaY	540		0,32		2,2
Mg(NH ₄)Y	540	23		0,75	
Ca(NH ₄)Y	540	0,39	9,7	0,03	2,2
H-морденит	593	15		25	
H-морденит	842	0,12	15,9	0,4	146

^a Соотношение H₂: углеводород для цеолитов типа Y равно 3, для H-морденита 5.

В табл. 8-4 представлены некоторые данные Чичери и Хиксона [155, 276], полученные при изучении превращений 1-метил-2-этилбензола на различных цеолитах. На первый взгляд, соотношения продуктов реакции изомеризации и перэтилирования при 204°C кажутся слишком низкими, однако надо учесть, что эти соотношения увеличиваются с ростом общей конверсии и поэтому они подтверждают предположение о том, что низкотемпературная изомеризация протекает путем ряда последовательных реакций перэтилирования. При 315°C эти соотношения значительно меньше зависят от общей конверсии. Такая закономерность характерна для процессов, которые происходят не последовательно, а в значительной степени независимо друг от друга. Если сделать поправку на разницу в степенях превращения, то можно придти к выводу о том, что H-морденит как катализатор более благоприятен для изомеризации, чем цеолиты Y. Возможной причиной такой различной селективности являются более узкие размеры пор морденита, которые создают стерические затруднения для перэалкилирования, а из-за этого уменьшается содержание соответствующих изомеров в продуктах и со-

здается впечатление о более легком протекании внутримолекулярной изомеризации. Более подробно молекулярно-ситовые эффекты в превращении 1-метил-2-этилбензола рассмотрены в гл. 12.

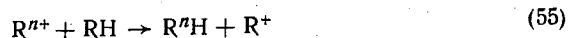
В качестве еще одного примера исследования превращения ксилолов можно привести работу Морита и сотр. [102], выполненную при 350°C на цеолите NH₄Y, активированном при 450°C. На цеолитах со степенью обмена на NH₄⁺-ионы ниже 50% протекает главным образом изомеризация, однако по мере увеличения глубины обмена вклад перэалкилирования возрастает более резко и уже на цеолите, декатионированном на 60%, обе реакции протекают с одинаковой скоростью. Постепенное уменьшение соотношения продуктов изомеризации и перэалкилирования с увеличением общей конверсии не соответствует изменению состава продуктов, которого можно было бы ожидать, если бы изомеризация протекала путем перэалкилирования (табл. 8-4). Учитывая к тому же более высокую температуру реакции, а также склонность ксилолов к внутримолекулярным превращениям [269], можно с достаточной уверенностью сделать вывод, что в данном случае изомеризация происходит внутримолекулярно. Авторы работы [102] показали, что активность в перэалкилировании коррелирует с общей кислотностью ($H_0 \leq 3,3$), тогда как изомеризующая активность изменяется пропорционально содержанию центров, по кислотности равных или сильнее центров с $H_0 \leq -3,0$. Однако они не связали данные по кислотности с механизмами реакций. Если исходить из предположения, что обе реакции протекают через образование общего протонированного бензениевого иона, то зависимость кислотности от активности объяснить действительно трудно. Полученные результаты гораздо лучше согласуются с представлением Чичери [155] о том, что глубоко декатионированные образцы при 450°C относительно легче подвергаются дегидроксилированию, чем цеолиты с небольшими степенями обмена.

Реакции парафиновых углеводородов. По мере увеличения температуры полимеризация олефинов и алкилирование парафинов все в большей степени уступают место обратному процессу — крекингу (табл. 8-1). Крекинг был в числе первых каталитических реакций, проведенных на цеолитах. В одной из ранних работ Фрилетт, Вейсц и Голден [133] исследовали крекинг *n*-декана и на основе анализа продуктов, представленных углеводородами C₁ — C₅, сделали предположение о существовании двух основных механизмов этой реакции. Состав продуктов, полученных на цеолитах NaX при 500°C и CaX при 470°C, а также на аморфном алюмосиликате при 500°C при степени превращения 25–30%, приведен в табл. 8-5. Продукты крекинга на цеолите CaX и алюмосиликате отличаются мало, хотя на цеолите для всех углеродных скелетов заметно более высокое соотношение парафинов и олефинов. Существенно другим распределением отличаются продукты крекинга на NaX: среди них очень мало разветвленных углеводородов и очень много низших углево-

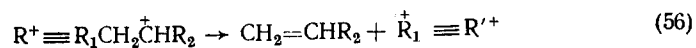
Таблица 8-5
Нормированное распределение
продуктов C₁—C₅ в крекинге
n-декана [133]

Продукты	NaX	CaX	Алюмосиликат
CH ₄	15,5	9,0	5,4
C ₂ H ₄	8,4	2,1	4,9
C ₂ H ₆	19,3	5,1	5,2
C ₃ H ₆	13,4	9,5	17,0
C ₃ H ₈	13,7	14,9	13,8
n-C ₄ H ₈	10,4	7,1	8,6
изо-C ₄ H ₈	0,2	1,6	4,6
n-C ₄ H ₁₀	7,7	14,6	5,7
изо-C ₄ H ₁₀	0,1	14,3	8,6
n-C ₅ H ₁₀	5,6	1,2	9,9
изо-C ₅ H ₁₀	0,6	2,0	3,9
n-C ₅ H ₁₂	5,0	3,9	3,8
изо-C ₅ H ₁₂	0,1	14,7	8,6

не наблюдаются при гомогенном термическом крекинге. К ним относятся: наличие сильноразветвленных олефинов и парафинов с числом углеродных атомов больше 3, низкий выход углеводородов C₁ и C₂ по сравнению с C₃ и более высшими соединениями, а также высокое соотношение разветвленных и нормальных углеводородов. Сущность теории карбониево-ионного механизма крекинга заключается в следующем. Вначале каким-то способом происходит образование исходного иона карбония, который путем отщепления гидрид-иона активирует молекулу парафина [реакция (55)].



Поскольку молекулы парафиновых углеводородов обычно содержат C—H-связи различных типов, R⁺ может быть представлен целым рядом катионов, хотя надо учитывать, что вторичные катионы образуются легче первичных, а третичные — легче вторичных. Эти карбониевые ионы подвергаются затем превращениям по трем основным направлениям: позиционному и скелетным внутримолекулярным перегруппировкам, β-расщеплению с образованием олефина и катиона меньшего размера R⁺ [реакция (56)], а также гидридному переносу.



дородов. Эти и многие другие данные по составу продуктов [14, 151, 173] послужили основой для разработки двух механизмов каталитического крекинга: карбониево-ионного и свободно-радикального. С помощью таких механизмов удается объяснить не только крекинг парафинов, но и крекинг олефинов.

Ионный механизм крекинга и изомеризация. Наиболее близкими к цеолитным катализаторам являются аморфные крекирующие алюмосиликатные катализаторы, которые раньше широко использовались в промышленности. Первая теория карбониево-ионного механизма крекинга была разработана для реакций, протекающих именно на этих катализаторах [21, 283, 284], поскольку возникла необходимость объяснить некоторые особенности распределения продуктов, которые

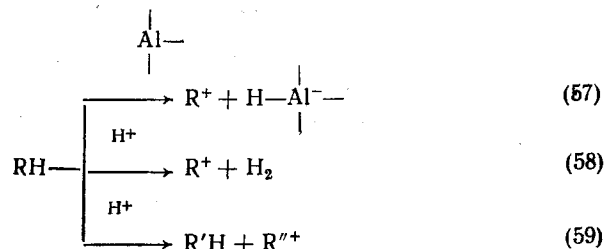
Как изомеризация, так и гидридный перенос легко протекает при низкотемпературных процессах на модельных системах, а β-расщепления в этих условиях (за исключением очень напряженных углеводородов) не происходит. Однако β-расщепление отличается наиболее чувствительной к температуре энтропией активации ΔS^\ddagger , и поэтому с повышением температуры вклад этой реакции увеличивается. Относительные скорости перегруппировок и расщепления по β-атому при любой температуре зависят от того, успеет ли данный катион R⁺ достичь псевдоравновесия со своими изомерами перед тем, как начнет ощутимо проявляться процесс крекинга. После очередного β-расщепления образующийся ион Rⁿ⁺ оказывается настолько малым, что он может подвергаться дальнейшему расщеплению только с образованием такого нестабильного иона, как метил-катион, и в этом случае основной реакцией становится перенос гидрид-иона [реакция (55)] и зарождение новой цепи. На основе такой модели можно оценить приблизительный состав продуктов крекинга, т. е. соотношение углеводородов с различным числом атомов углерода. Однако более точно рассчитать состав продуктов нельзя, потому что достоверные данные об относительных скоростях превращения карбониевых ионов отсутствуют и из-за того, что первичные реакции осложняются быстрыми вторичными реакциями, инициируемыми олефиновыми продуктами крекинга. Те температуры, при которых протекают эндотермические реакции крекинга, вполне достаточны для инициирования реакций превращения олефинов в той степени, в какой это допускается равновесным составом продуктов.

Образование иона карбония. Вопрос об источнике исходных карбониевых ионов подробно обсуждается в литературе в течение многих лет [284]. Одни авторы считают, что эти ионы возникают в результате протонирования олефинов, которые попадают в сырье в виде примесей или в небольших количествах образуются за счет реакций термического крекинга. По мнению других авторов, карбониевые ионы могут образоваться путем непосредственного взаимодействия парафинов с активными центрами катализатора. Такое взаимодействие может произойти одним из следующих способов:

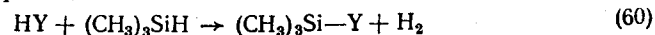
1) льюисовский кислотный центр захватывает гидрид-ион (реакция 57);

2) бренстедовский кислотный центр атакует водород у связи C—H с выделением H₂ [реакция (58)];

3) бренстедовский кислотный центр атакует атом углерода и разрывает связь C—C, что совершается, по-видимому, через промежуточное образование пентакоординированного гомолога CH₅⁺ [реакция (59)].



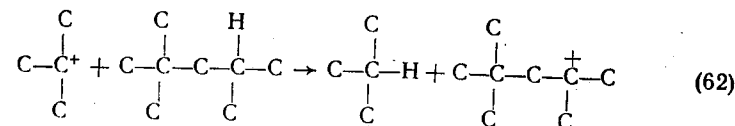
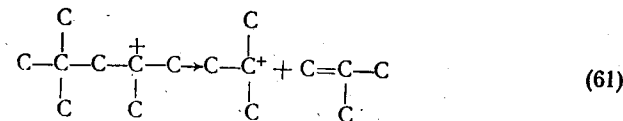
Очень интересный экспериментальный подход к исследованию влияния содержания олефинов на протекание крекинга описан в работе Вейсса [6]. В качестве катализатора был использован очень активный цеолит — Н-морденит, способный уже при 230°С превращать *n*-бутан в изобутан и продукты крекинга. На входе в реактор крекинга, температуру которого поддерживали при 230°С, *n*-бутан, разбавленный водородом, пропускали через другой реактор с неокислотным гидрирующим алюмоплатиновым катализатором. В этом реакторе путем изменения температуры устанавливали такое соотношение компонентов реакционной смеси, которое соответствовало равновесному составу смеси бутана, бутенов и водорода при данной температуре. Это давало возможность, изменяя температуру первого реактора от 250 до 550°С регулировать концентрацию *n*-бутена в *n*-бутане от 0,001% до 10%. Хотя эти и другие эксперименты не исключают того, что при более высоких температурах морденит или какой-либо иной цеолит может непосредственно активировать парафины и без промежуточного образования олефинов, они тем не менее наглядно показывают способность олефинов даже в следовых концентрациях инициировать реакции крекинга. Некоторые данные о том, что крекинг парафинов в отличие от других превращений углеводородов с максимальной полнотой протекает при наличии в катализаторе определенного количества льюисовских или определенного количества очень сильных брэнстедовских центров, действительно говорят о возможности прямого активирования парафинов. На это же указывает образование карбониевых ионов при взаимодействии парафинов с суперкислотами, рассмотренное в начале данной главы. Еще одним примером модельной реакции, объясняющим возможность разрыва С—Н-связи парафинов под действием кислотных центров цеолита является реакция (60), описанная Кер-



ром, [286]. Однако прямые экспериментальные доказательства активирования парафинов цеолитами до сих пор не получены.

Крекинг и изомеризация индивидуальных парафиновых углеводородов. Большинство опубликованных работ по исследованию состава продуктов выполнено с гексанами, пентанами и бутанами, потому что даже эти углеводороды дают очень сложные смеси продуктов, а при переходе к высшим углеводородам составы продуктов стано-

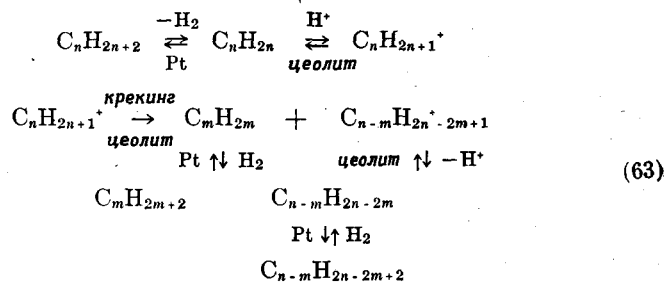
вятся настолько сложными, что их определение вызывает серьезные аналитические трудности. К сожалению, молекулы низких углеводородов содержат слишком малое число углеродных атомов, и это мешает проявиться тем путям образования и расщепления карбониевых ионов, которые наиболее энергетически выгодны, и поэтому для исследования механизма крекинга эти молекулы подходят плохо. Так, например, можно предположить, что наиболее энергетически выгодное превращение катионов путем разрыва всего одной связи С—С в β -положении должно наблюдаться при превращении исходного третичного катиона в третичный катион меньшего размера. Однако предельно малым катионом, для которого подобное превращение возможно, является 2,4,4-триметил-2-пентил-катион [реакции (61) и (62)].



Согласно данным работ [98, 167], крекинг 2,2,4-триметилпентана при 300°С в токе H_2 действительно дает изобутан, изобутен и бутен-2 в соотношении 1,2 : 1,0 : 0,1, которое в отличие от соотношения продуктов крекинга большинства парафинов, необычайно точно соответствует теоретически возможному распределению углеводородов. Однако даже в этой реакции, если ее проводят при более высоких температурах, происходит образование неразветвленных бутенов, пропана, пропилена и метана, которые считаются вторичными продуктами превращения изобутена.

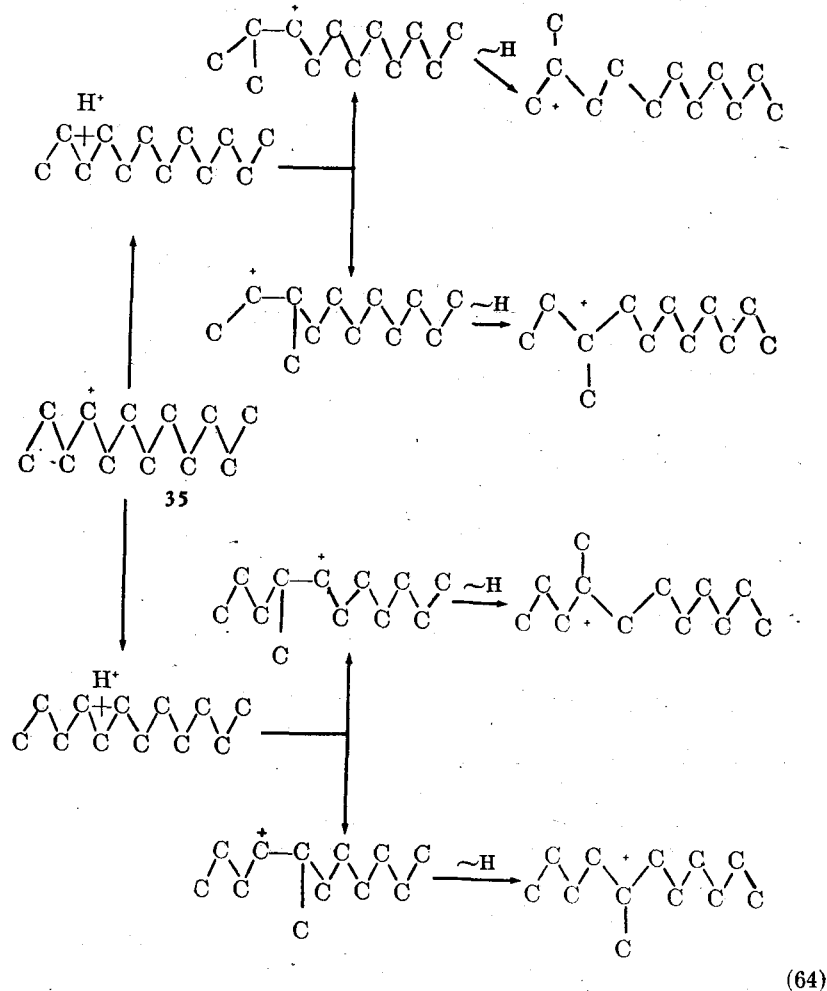
Помимо чисто аналитических трудностей, попытки использовать высшие парафиновые углеводороды для определения продуктов крекинга и по этим данным составить представление о механизмах, сильно затрудняются тем, что олефиновые продукты практически не в состоянии диффундировать из пор на поверхность, не подвергаясь вторичным реакциям. В то же время данные о составе первичных продуктов крекинга можно получить при исследовании гидрокрекинга и гидроизомеризации на кислотных формах цеолитов, содержащих в качестве гидрирующего компонента благородный металл, благодаря чему образуются главным образом парафины.

Для объяснения механизма реакций на бифункциональных катализаторах постулируется, что процессы гидрирования-дегидрирования протекают на металлической фазе, а процессы крекинга карбониево-ионного типа — на цеолите. Таким образом, схематически процесс гидрокрекинга можно изобразить реакцией (63).



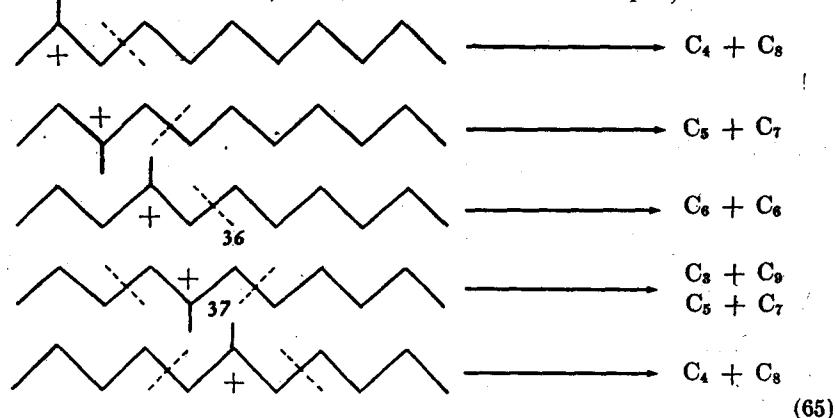
Вторичные реакции и процессы коксообразования в отличие от крекинга здесь играют значительно меньшую роль, поскольку при гидрокрекинге поддерживается низкая концентрация олефинов.

Болтон и Ланевела [287] показали, что гидроизомеризация гексанов на цеолите Pd-P3Э-(NH₄)Y при 285°С и 35 атм протекает по бимолекулярному механизму изомеризации, характерному для реакций изомеризации на благородных металлах. Если мы также примем, что активности в гидрировании и крекинге проявляются независимо друг от друга, то для того чтобы понять особенности поведения ионов карбония, можно воспользоваться данными Шульца и Вайткамп [288, 289], полученными при гидрокрекинге *n*-додекана на цеолите 0,5% Pt-CaY. Эти данные представляют большой интерес, поскольку они получены путем очень детального анализа продуктов. Проводя реакцию при соотношении водорода и *n*-додекана, равном 20 : 1, они обнаружили, что при 250° 10% исходного додекана изомеризуется в разветвленные додеканы, тогда как крекингу додекан практически не подвергается. При 275°С изомеризирующая активность достигает максимума (48%), а доля крекинга составляет 17%, и, наконец, при 300°С активность достигает такого уровня, при котором крекинг является единственной реакцией. Отсюда был сделан вывод, что в выбранном температурном интервале перегруппировки углеродного скелета протекают быстрее, чем β-расщепление. Продукты первичной изомеризации при 250°С — углеводороды C₁₂ — были представлены главным образом монометилзамещенными изомерами ундекана, которые между собой находятся в таких соотношениях 2- : 3- : 4- : 5- : 6-метилундекан = 13,6 : 24,3 : 23,0 : 26,3 : 12,8, однако более разветвленные изомеры начинают появляться только при температуре на несколько градусов более высокой, а при 290°С содержание моно- и полиалкилзамещенных углеводородов выравнивается. Шульц и Вайткамп предположили, что образующиеся вначале вторичные карбониевые ионы состава C₁₂ подвергаются перегруппировке типа Б до почти равновесной смеси разветвленных третичных монометилкарбониевых ионов. Так, например, для крекинга 4-додецил-катиона 35 можно написать реакцию (64). Продукты первичного крекинга, образующиеся при 265°С (5% крекинга, 34% изомеризации), в сумме составляют точно 200 молей в расчете на 100 молей крекирован-

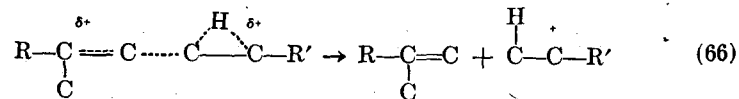


ного углеводорода. Авторы считают, что образовавшийся при крекинге осколочный ион карбония далее сталкивается с олефином C₁₂, образуя новый ион карбония C₁₂ и низший олефин, который быстро гидрируется; прочность хемосорбции катионов, образовавшихся из олефинов, возрастает с увеличением их размера. Распределение продуктов является полностью симметричным относительно C₆, причем продукты находятся между собой в следующих соотношениях C₁ : C₂ : C₃ : C₄ : C₅ : C₆ : C₇ : C₈ : C₉ : C₁₀ : C₁₁ = 0 : 0 : 6,7 : 29,7 : 42,3 : 43,5 : 42,3 : 29,5 : 6,3 : 0 : 0. По сравнению с равновесным составом продукты крекинга C₆ были несколько обогащены 2-метилпентаном и обеднены 2,2-диметилбутаном. Исходя из этих данных, авторы

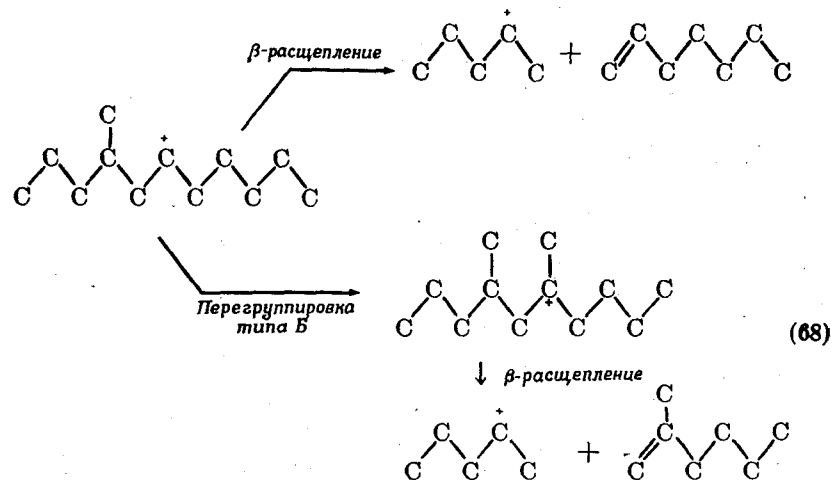
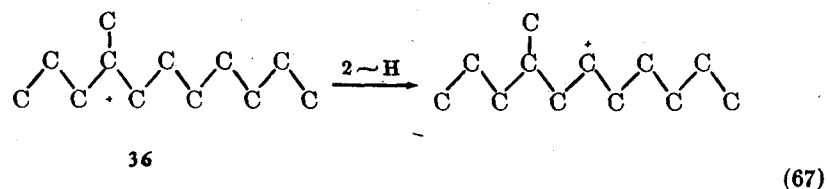
предположили, что монометилзамещенные разветвленные третичные катионы состава C_{12} расщепляются так, как это показано на схеме реакции (65). Если далее допустить, что все эти катионы по реакционной способности между собой не различаются, а об их концентрациях можно судить по относительному содержанию метилундеканов, которые наблюдаются в виде продуктов изомеризации при той же температуре, становится очевидным, что распределение продуктов крекинга $(C_4 + C_2) : (C_5 + C_7) : (C_6 + C_6)$ было предсказано с очень большой точностью. Следует, правда, заметить, что в этой идеализированной схеме Шульца — Вайткамп существует одна большая неопределенность, которая может вызвать вопрос, чем же об-



яснить причину отсутствия этана в продуктах, если в целом реальный механизм образования катионов при первичном крекинге соответствует схеме? Ведь если катион 37 при расщеплении дает равные количества *n*-пропил- и *n*-пентил-катионов, то почему катион 36 при расщеплении не превращается в этил- и *n*-гексилкатионы? Принимая, что расщепление третичного катиона до первичного является эндотермической реакцией с тепловым эффектом 55–60 ккал/моль, нам кажется наиболее правдоподобными следующие два объяснения. Прежде всего, вполне возможно, что β -расщепление происходит одновременно с переносом гидрид-иона, благодаря чему вторичный катион образуется непосредственно из третичного [уравнение (66)]. Более вероятно, однако, что крекинг протекает за счет небольшого количества вторичных катионов, которые присутствуют в равновесной смеси с моноразветвленными катионами [реакция (67)] или за



счет небольшого количества сильно разветвленных катионов C_{12} [реакция (68)], присутствие которых подтверждается образованием



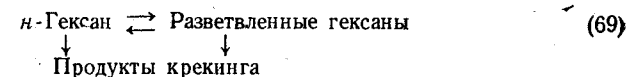
значительного числа сильно разветвленных изомеров. Ни один из отмеченных маршрутов реакции не предусматривает промежуточное образование первичных катионов, которое было бы энергетически невыгодно, но тем не менее объясняет отсутствие фракции $(C_2 + C_{10})$. Превращение через образование разветвленных катионов [уравнение (68)], по-видимому, лучше объясняет наличие в продуктах крекинга высоких концентраций 2-метилалканов и даже диметилалканов [209]. Впоследствии Шульц и Вайткамп согласились, что схемы, показанные уравнениями (66) и (68), более вероятны, чем схема уравнения (67).

В тех же условиях, в которых *n*-додекан подвергается гидрокрекингу, 2-метилпентан на цеолите Pt/CaY дает главным образом продукты изомеризации (прежде всего 3-метилпентан) и только в очень небольших количествах продукты крекинга, причем протекание крекинга авторы работы [291] связывают с гидрогенолизом на платине, а не с крекингом на кислотных центрах. То, что углеводороды C_6 крекируются в более жестких условиях по сравнению с углеводородами C_{12} , согласуется с уже рассмотренными выше схемами. Так, например, если допустить, что крекинг 2-метилпентана происходит путем образования и расщепления 2-метилпентил-катиона, надо согласиться и с образованием этил-катиона, а это маловероятно. С другой

стороны, крекинг не может протекать в соответствии с уравнением (68), так как оно предусматривает наличие молекулы исходного углеводорода с минимум семью атомами углерода. Если крекингу подвергаются метилциклопентан, циклогексан или смесь этих углеводородов, в которой между ними быстро устанавливается равновесие, происходят реакции диспропорционирования с образованием продуктов состава $(C_5 + C_7)$ и $(C_4 + C_8)$ [291]. Схема превращения этих циклических углеводородов предусматривает алкилирование олефина C_6 катионом C_6 с образованием катиона C_{12} , который затем в соответствии с уже рассмотренным механизмом дает продукты крекинга состава $C_n + C_{12-n}$. Подобная схема, возможно, отражает более общую закономерность, связанную с тем, что крекинг низших алканов при невысоких температурах протекает путем конденсации олефинов и последующего расщепления β -связи.

После того как мы рассмотрели особенности гидрокрекинга, вернемся к основным проблемам крекинга на цеолитах с различной кислотностью. Остановимся на некоторых работах по крекингу *n*-гексана. Хотя эта реакция считается модельной, она обычно приводит к сложной смеси продуктов различного состава, поэтому не удивительно, что механизмы, предложенные для крекинга *n*-гексана также отличаются между собой. Пикерт и сотр. [80] пропускали *n*-гексан под давлением 30 атм при пятикратном избытке водорода над цеолитами X и Y с различными двузарядными катионами при температуре, необходимой для 5%-ного крекирования. Продуктами крекинга являются углеводороды $C_1 - C_5$, среди которых преобладают соединения состава C_3 и C_4 . В присутствии наиболее активного цеолита MgY при 363°C 5% *n*-гексана подвергается крекингу, а 16,4% — изомеризации. Для того чтобы достигнуть такой же глубины крекинга на аморфном алюмосиликате, температуру реакции пришлось увеличить до 475°C, но выход продуктов изомеризации составляет при этом всего 1,5%. Исходя из полученных данных, нельзя определенно ответить на вопрос, связано ли повышение выходов продуктов изомеризации с тем, что по сравнению с аморфными алюмосиликатами цеолиты более селективны в отношении изомеризации. Возможно, что они отличаются более высокой каталитической активностью и поэтому позволяют проводить реакции при пониженных температурах. Однако из общих термодинамических соображений можно предположить, что повышение температуры должно изменить соотношение продуктов изомеризации и крекинга от >1 до <1 . Маейл, Чен и Вейсц [1] провели крекинг *n*-гексана в токе гелия в проточном реакторе. Путем экстраполяции экспериментальных данных по скоростям на одинаковую температуру они показали, что цеолиты как катализаторы значительно активнее аморфных алюмосиликатов, а у некоторых цеолитов, в частности R3Э- $(NH_4)Y$ и NH_4 -морденита, разница составляет больше 4 порядков. Распределение продуктов крекинга, характерное для цеолитов, можно

проиллюстрировать следующими данными, полученными при проведении реакции на H-фожазите при 371°C: 0,6% CH_4 , 2,2% C_2H_6 , 0,2% C_2H_4 , 47,1% C_3H_8 , 6,8% C_3H_6 , 17,0% *изо*- C_4H_{10} , 7,4% *n*- C_4H_{10} , 1,1% C_4H_8 и 17,6% C_5 . Особый интерес представляет высокое соотношение олефинов и парафинов; для сохранения баланса водорода насыщение одних молекул должно происходить за счет обеднения водородом других, которые затем полимеризуются и не удаляются с поверхности при десорбции. Танг и Мак-Ининч [93] исследовали зависимость активности кальциевых форм цеолита Y с различной степенью обмена Na^+ на Ca^{2+} ($T_{акт} = 550^\circ C$) от температуры крекинга *n*-гексана. Было обнаружено, что как изомеризирующая, так и крекирующая активность резко увеличиваются после того, как 60% катионов натрия замещаются на катионы кальция. Выход продуктов крекинга непрерывно возрастает по мере повышения температуры реакции от 300 до 550°C, тогда как выход продуктов изомеризации вначале увеличивается, достигает максимума при 350°C, а затем падает. Изменение состава продуктов при повышении температуры реакции можно легко объяснить, если предположить, что превращение *n*-гексана происходит в соответствии со схемой (69), а это означает, что при достаточно жестких условиях изомеризация полностью подавляется. Продукты, полученные в присутствии цеоли-



тов CaY со степенями обмена $>60\%$, и продукты превращения *n*-гексана на цеолитах, изученных в работе Маейла и сотр. [1], по составу оказались близкими, но на цеолитах CaY с меньшими степенями обмена образуются продукты, состав которых больше характерен для радикальных реакций крекинга. В другой работе Танг и Мак-Ининч [90] показали, что цеолит $NH_4Y(93\%)$, активированный при 550°C, крекирует *n*-гексан уже при 250°C, причем продукты крекинга олефинов практически не содержат. На основе данных они разработали гипотезу об изменении градиентов электростатического поля катионов во времени, на которой мы уже останавливались в одном из предыдущих разделов данной главы. Чисто парафиновые продукты были получены также при проведении крекинга *n*-гексана на H-мордените при 350°C, в ходе этой реакции происходит быстрое закоксовывание катализатора [108].

Болтон и Буяльский [92] методом ИК-спектроскопии исследовали крекинг *n*-гексана на цеолитах, уделяя при этом особое внимание вопросу о том, что является источником водорода, необходимым для насыщения олефиновых молекул. Эксперименты проводились следующим образом. Через кювету спектрофотометра, где находилась спрессованная пластинка цеолита NH_4Y , активированного на воздухе при 530°C, пропускали *n*-гексан при 450°C. Каждый час образец в кювете вакуумировали при 200°C и затем при комнатной темпера-

туре регистрировали ИК-спектр в области валентных колебаний гидроксильных групп. Одновременно производили анализ продуктов крекинга, хотя по этим данным каталитическую активность цеолитов рассчитать нельзя, поскольку значительная часть сырья подвергалась крекингу не на катализаторе, а внутри кюветы. Согласно спектральным данным, в течение первых часов происходит уменьшение интенсивности высокочастотной полосы, а по мере увеличения общей продолжительности реакции снижается также интенсивность низкочастотной полосы. После того как интенсивность высокочастотной полосы снижается больше, чем на 80%, соотношения углеводородов, характерные для продуктов карбониево-ионных реакций на цеолитах изменяются и приближаются к соотношениям, типичным для продуктов термического крекинга, который протекает в газовой фазе кюветы. Основываясь на этих результатах, авторы сделали вывод, что источником водорода, который расходуется на насыщение олефинов, является не процесс коксообразования, а перенос водорода от гидроксильных групп цеолита. К сожалению, количественные данные по конверсии *n*-гексана отсутствуют, и это не позволяет проверить, существует ли стехиометрическое соотношение между содержанием образующихся парафинов и числом ОН-групп в цеолитах, которое, по мнению Болтона и Буальского, необходимо для насыщения олефинов. Кроме того, эти авторы не сделали никаких предположений о структурных особенностях поверхностных групп катализатора после дезактивации при крекинге и не уточняют формы существования атомов О, которые в исходном цеолите находятся в виде структурных гидроксильных групп. Они, правда, в принципе не отрицают и другое более простое объяснение снижения интенсивности валентных колебаний гидроксильных групп, которое заключается в том, что при постепенном накоплении продуктов коксообразования на поверхности, усиливается взаимодействие между этими продуктами и атомами водорода гидроксильных групп, в результате чего гидроксильные группы оказываются уже не в состоянии играть роль кислотных центров и механизм крекинга изменяется от карбониево-ионного до свободнорадикального. Определенные трудности при обсуждении результатов связаны и с тем, что многие авторы по-разному понимают и употребляют термин «кокс». В действительности дезактивация катализаторов вызвана образованием целого ряда соединений, которые по мере увеличения продолжительности реакции постепенно обедняются водородом и все в большей степени подвергаются циклизации.

Пуцма и Шеффер [292] исследовали влияние температуры предварительной обработки цеолита NH_4Y (91%) на изомеризацию и крекинг *n*-гексана при 350°C. Соответствующие результаты показаны в табл. 8-6. Состав продуктов крекинга, как видно из таблицы, практически не изменяется при увеличении $T_{\text{акт}}$ от 350 до 650°C. Если допустить, что в крекинге парафинов участвуют, как брэнстедов-

Таблица 8-6

Крекинг и изомеризация *n*-гексана на цеолите NH_4Y при 350°C^a
[292]

$T_{\text{акт}},$ °C ^b	Степень превращения ^b , %	Вклад изомери- зации ^г , %	Состав продуктов крекинга ^д , %						
			CH_4	C_2	C_3	<i>n</i> - C_4	изо- C_4	<i>n</i> - C_5	изо- C_5
350	27,5	64	0,9	3,1	45,7	7,5	24,9	2,1	15,8
400	37	60	0,8	2,3	43,8	8,1	25,1	2,7	17,3
450	41	59	0,7	2,1	42,9	8,1	26,5	2,6	17,3
500	37	64	1,2	2,1	40,1	7,8	27,0	2,6	19,2
550	15	75	4,2	3,6	38,0	8,0	26,8	2,0	17,4
650	11	77	3,1	4,0	40,1	7,7	25,2	2,9	18,0

^a Все данные получены при продолжительности работы катализатора 2,5 ч и объемной скорости 0,3 ч⁻¹.

^b В токе воздуха 16 ч.

^в Степень превращения по отношению к общему содержанию разветвленных углеводородов и продуктов крекинга.

^г Рассчитано по отношению к общему превращению.

^д Для продуктов C_4 — C_5 нормирован к 100%.

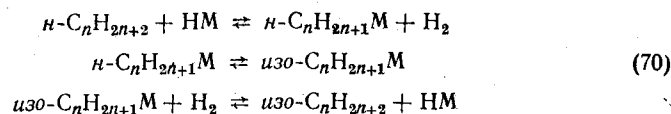
ские, так и льюисовские кислотные центры, надо сделать вывод, что значительное изменение соотношения этих центров в исследованном интервале температур активации цеолитов не отражается на распределении углеводородов в продуктах. Характерной закономерностью, которая проявляется и у аммонийной формы, и у цеолитов $\text{R}_3\text{E-Y}$ и $\text{R}_3\text{E}-(\text{NH}_4)\text{Y}$, является постепенный рост выходов продуктов изомеризации и снижение выходов продуктов крекинга при уменьшении общей конверсии, что находится в соответствии со схемой (69).

Рассмотренные данные по крекингу *n*-гексана лучше всего объяснить, если предположить, что первичными продуктами крекинга, протекающего по цепному карбониево-ионному механизму, являются парафины и олефины. Однако олефины быстро вступают в реакции перераспределения водорода, и за счет этого происходит образование дополнительного количества парафиновых углеводородов и непредельных продуктов уплотнения. Превращение *n*-гексана в углеводороды C_4 и C_5 вряд ли происходит путем простого расщепления β -связи у катиона C_6 , поскольку такое расщепление должно привести к образованию нестабильных этил- и метил-катионов. Более вероятным путем является алкилирование олефинов с образованием катионов, число атомов углерода у которых больше шести, и последующий крекинг этих катионов.

Бенеси [70] показал, что крекинг *n*-пентана на активированном

NH_4 -мордените при 400°C протекает значительно быстрее, чем крекинг *n*-бутана, причем эта разница очень велика и ее нельзя объяснить только тем, что молекула пентана имеет большее число вторичных C—H-связей и поэтому может генерировать большее число вторичных катионов. Если учесть, что для *n*-бутана минимальная энергия активации β -расщепления достигается только в том случае, когда происходит превращение двух первичных катионов (*n*-бутил- \rightarrow этил-катион), становится понятным, что при расщеплении этого углеводорода можно ожидать наиболее значительных отклонений от принятого карбониево-ионного механизма крекинга. Действительно, в продуктах крекинга *n*-бутана обнаружено большое количество углеводородов C_5 .

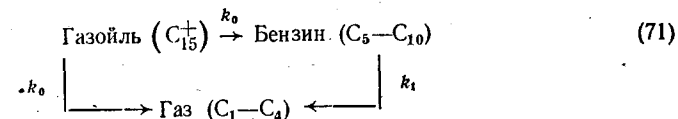
При исследовании каталитических свойств морденитов была обнаружена уникальная способность H -морденита проводить гидроизомеризацию парафинов в отсутствие благородных металлов [115, 116, 293]. По условиям проведения эта реакция занимает как бы промежуточное положение между реакциями крекинга на кислотных катализаторах и реакциями гидрокрекинга на бифункциональных катализаторах, содержащих благородные металлы. Активность H -морденита в гидроизомеризации меняется обратно пропорционально величине парциального давления водорода [116], но селективность и продолжительность работы катализатора при повышении давления H_2 возрастают [293]. Миначев и другие авторы работы [116] предложили собственный механизм гидроизомеризации на H -мордените [реакция (70)], который объясняет влияние концентрации водорода на активность и селективность. В соответствии с этим механизмом повышение давления H_2 должно, с одной стороны, снижать концентрацию промежуточных карбониевых ионов и тем самым уменьшать общую изомеризирующую активность, а с другой — подавлять крекинг этих карбониевых ионов и, следовательно, увеличивать селективность (ср. работу [294]). Возможность переноса гидрид-ионов



от молекул H_2 к ионам карбония была действительно доказана в модельных системах [295], однако вопрос о том, почему эта реакция протекает только на мордените, остается открытым (прототирующее влияние H_2 на скорость крекинга в присутствии цеолитов Y рассмотрено в работе [99]). Установлено также, что гидроксильные группы цеолитов способны вступать в реакцию изотопного обмена с газообразным дейтерием путем атаки протона на связь D—D [296].

В литературе имеется много данных о молекулярно-ситовых эффектах, которые наблюдаются в крекинге на эрионитах [6, 122—124]. Более подробно эти данные описаны в гл. 12.

Крекинг газойля. Основная область применения цеолитных катализаторов в промышленности связана с процессом каталитического крекинга дистиллятов первичной перегонки нефти, содержащих алифатические, циклоалифатические (нафтеновые), олефиновые и ароматические углеводороды. При каталитическом крекинге нефтяных фракций протекают реакции дезалкилирования ароматических соединений, крекинга парафинов и олефинов, перераспределения водорода и циклизации олефинов. С основными представлениями о механизмах реакций, которые вносят вклад в процесс крекинга нефтяного сырья на цеолитных катализаторах, мы уже познакомились в предыдущих разделах этой главы. Однако использовать эти представления для анализа превращений отдельных классов углеводородов в крекинге все-таки очень трудно, так как продукты крекинга отличаются очень сложным составом. Первые работы Планка и Росинского [161, 297] по крекингу газойля, выкипающего в интервале $260\text{--}400^\circ\text{C}$, показали, что замена алюмосиликатного катализатора на цеолиты типа X дает следующие преимущества: 1) более высокую активность, которая сохраняется даже при повышенных содержаниях остаточного кокса, 2) более высокую селективность по бензину (C_5+) и снижение выхода газа (C_4-) и кокса, 3) более высокую стабильность при термических и термопаровых обработках, характерных для процесса регенерации катализатора. Эти преимущества становятся еще более заметными при использовании в качестве катализаторов кальций-аммонийной и редкоземельно-аммонийной форм цеолита X . Моску и Монэ [148] исследовали влияние жесткости термических и термопаровых обработок катализаторов РЗЭ- X и РЗЭ- Y на эффективность крекинга газойля, выкипающего при $272\text{--}415^\circ\text{C}$. Они пришли к выводу, что удаление наиболее сильных кислотных центров в высокотемпературных условиях благоприятно сказывается на повышении выходов бензина. Для того чтобы рассмотреть причины повышения селективности по бензину, обратимся к последовательности превращения газойля, кинетическая модель которого [схема (71)] была разработана Уикманом и Нейсом [298]. В соответствии с этой моделью при первичном крекинге (эта стадия на схеме обозначена символом k_0) происходит образование бензина и некоторого количества газа, а также кокса, тогда как при вторичном крекинге (k_1) расщеплению подвергается бензин.



Разрабатывая механизм, с помощью которого можно было бы объяснить, почему крекинг на цеолитах протекает преимущественно в направлении k_0 , большинство авторов обращает внимание на то, что цеолиты обладают высокой активностью в реакции перераспре-

Таблица 8-7

Влияние катализатора на состав бензина [6]

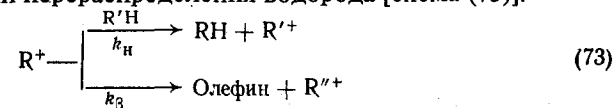
Катализатор	Состав углеводородов, %			
	парафины	олефины	нафтены	ароматические углеводороды
Алюмосиликат	13	17	41	29
Цеолит	23	5	23	49
Разность	+10	-12	-18	+20

деления водорода. В работе Вейсса [6] приведены результаты Адитя по сравнительному изучению состава продуктов крекинга гидроочищенного сырья на алюмосиликатном и цеолитном катализаторах. (табл. 8-7). О составе продуктов можно судить по содержанию парафинов (П), олефинов (О), нафтенов (Н) и ароматических углеводородов (А). Сравнение состава продуктов показывает, что цеолит по сравнению с аморфным алюмосиликатом отличается более высокой перераспределяющей активностью. Кроме того, согласно этим данным, крекинг на цеолитных катализаторах сопровождается дополнительной реакцией (72) при точном соблюдении стехиометрии процессов насыщения олефинов и ароматизации циклических углеводородов за счет перераспределения водорода. По мнению Вейсса [6], причина, по которой перераспределение водорода сильно тормозит развитие крекинга в направлении k_1 (модель Уикли-Нейса),



заключается в том, что эта реакция превращает легко крекируемые соединения (олефины и нафтены) в парафины и ароматические соединения, более устойчивые к крекингу, и тем самым подавляет образование газа. Рассматривая причины повышенной активности промышленных цеолитсодержащих катализаторов в реакции перераспределения водорода, Томан и Бармби [299] приходят к следующим выводам. Первичные реакции крекинга газойля происходят главным образом на поверхности алюмосиликатной матрицы или на внешней поверхности цеолитов, так как поры цеолитов для крупных молекул углеводородов недоступны (см. также работу [19]). С другой стороны, вторичные реакции перераспределения водорода протекают в полостях цеолитов. В результате вторичные реакции перераспределения водорода между молекулами C_5-C_{10} во внутрикристаллическом пространстве цеолитов происходят почти беспрепятственно, а на поверхности аморфных алюмосиликатов с ними

конкурируют процессы взаимодействия более крупных молекул сырья с активными центрами катализатора. Следует, правда, отметить, что ни одна из предложенных гипотез не объясняет с достаточной определенностью взаимоотношения конкурентных вторичных реакций крекинга и перераспределения водорода и не отвечает на вопрос, почему на цеолитах легче протекает перераспределение водорода. В то же время ряд авторов [12, 173, 281, 287] считает, что усиление перераспределяющей активности цеолитов и подавление вторичных реакций крекинга связано с высокой концентрацией углеводородного субстрата в цеолитных полостях, которая способствует протеканию бимолярной реакции перераспределения водорода [схема (73)].

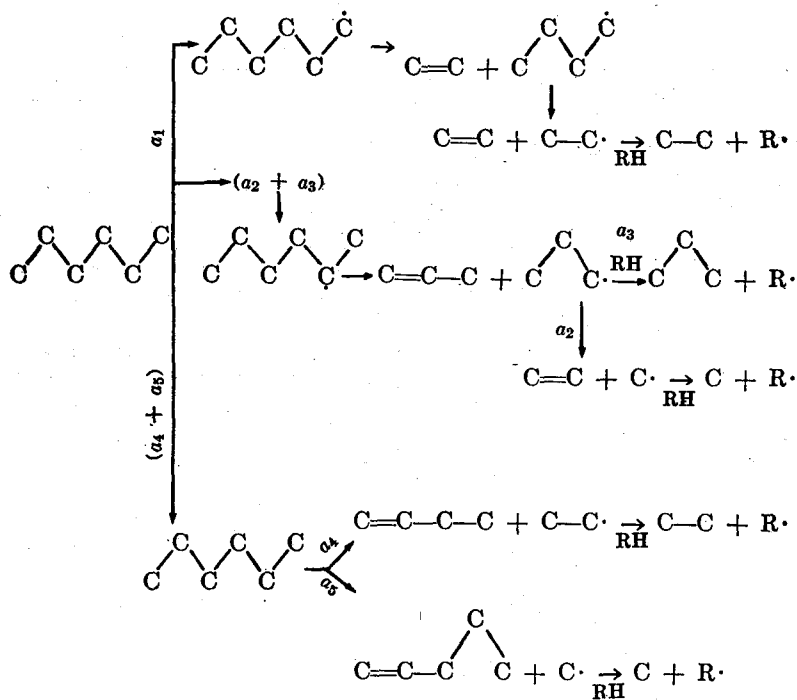
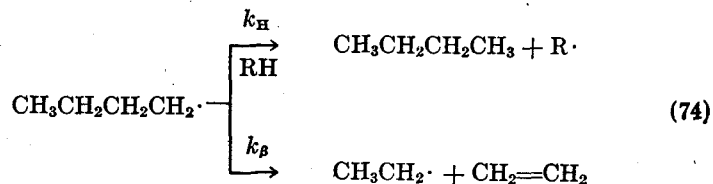


$$\frac{\text{Перераспределение водорода}}{\text{Крекинг}} = \frac{\text{Перенос гидрид-иона}}{\beta\text{-Расщепление}} = \left(\frac{k_n}{k_\beta} \right) (R'H)$$

Радикальные реакции крекинга. Свободно-радикальный механизм гомогенных реакций термического крекинга парафиновых углеводородов разработан Райсом и сотр. [300]. В основе этого механизма лежит предположение, что молекула парафина путем отрыва атомов водорода превращается в свободный радикал. Вероятности образования радикалов при разрыве С-Н-связи у первичных, вторичных и третичных атомов углерода при 500°C находятся между собой в соотношении 10:3:1. Затем каждый радикал либо подвергается β -расщеплению, либо отнимает атом водорода у другой нейтральной молекулы и рекомбинируется. В качестве примера в уравнении (74) показаны пути превращения n -бутильного радикала. Как и у карбониевых ионов, судьба каждого радикала определяется относительными скоростями переноса водорода и крекинга, т. е. соотношением $k_n[RH]/k_\beta$, где k_n — константа скорости переноса водорода, а k_β — константа скорости β -расщепления. При температуре 500°C и давлении RH , равном 1 атм, это соотношение значительно меньше 1 для всех радикалов, способных путем β -расщепления превращаться в третичные, вторичные и даже первичные радикалы. Однако, если превращение радикала должно сопровождаться отрывом метильного радикала или атома водорода, реакция переноса водорода успешно конкурирует с β -расщеплением.

Известно, что радикальные реакции крекинга протекают на цеолитах, не содержащих сильных кислотных центров, например на цеолите NaX [133, 301], или на цеолитах Y с небольшим числом обменных катионов кальция [93] и лантана [151]. Для того чтобы исследовать характер таких реакций, Пуцма и Шеффер [173] провели сравнительное изучение продуктов термического крекинга всех изомеров гексана при 300°C и 1 атм и продуктов крекинга, полу-

ченных в тех же условиях на цеолите КУ. Было обнаружено, что в присутствии цеолита скорости крекинга увеличиваются не больше, чем в пять раз. Хотя продукты крекинга на цеолите по составу и отличаются от продуктов термического крекинга, их образование также можно связать с протеканием радикальных реакций. Для этого, однако, надо сделать два допущения. Во-первых, следует,



Термический крекинг

$$\begin{aligned} a_1 &= 6,3 & a_4 &= 31,4 \\ a_2 &= 44,0 & a_5 &= 7,2 \\ a_3 &= 10,9 \end{aligned}$$

Крекинг на КУ

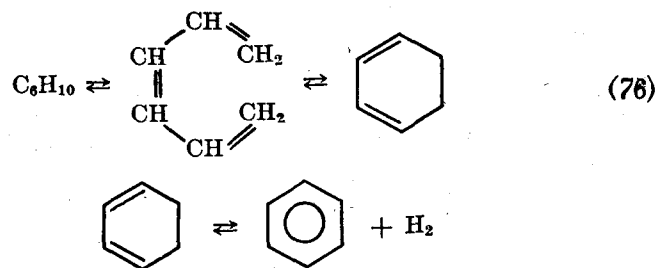
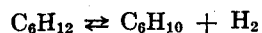
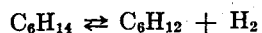
$$\begin{aligned} a_1 &= 4,3 & a_4 &= 32,3 \\ a_2 &= 17,6 & a_5 &= 6,5 \\ a_3 &= 39,3 \end{aligned}$$

допустить, что образующиеся при крекинге олефины взаимодействуют со слабыми кислотными центрами в дефектных участках каркаса и в значительной степени подвергаются изомеризации путем перемещения двойной связи. Во-вторых надо предположить, что в присутствии цеолитов соотношение $k_H[\text{RH}]/k_B$ увеличивается в 6–10 раз у *n*-пропильного, изопротильного и *трет*-бутильных радикалов, так как они являются единственными радикалами, у которых такое небольшое изменение этого соотношения должно оказать существенное влияние на состав продуктов крекинга. В качестве примера на схеме (75) изображены пути превращения *n*-гексана при термическом крекинге и приведены коэффициенты относительной скорости образования продуктов, обозначенные $a_1 - a_5$. Подобной схемой можно также описать образование продуктов крекинга на цеолите КУ. Для этого необходимо, правда, подставить новые коэффициенты $a_1 - a_5$ и заменить продукты термического крекинга (бутен-1 и пентен-1) смесью линейных изомеров бутена и пентена. Сравнение коэффициентов a термического и каталитического крекинга показывает, что наибольшие отличия связаны с изменением соотношения a_3/a_2 , которое имеет такой же смысл, что и отношение $k_H[\text{RH}]/k_B$. Хотя можно предположить, что изменение коэффициентов a связано с тем, что присутствие цеолита существенно изменяет значения k_H и k_B , такое же влияние на коэффициенты a может оказать увеличение концентрации углеводородного субстрата в полостях цеолита по сравнению с газовой фазой за счет слабой неспецифической адсорбции. Как только что было показано, состав продуктов крекинга удается объяснить, исходя из особенностей реакций зарождения цепи этих цепных превращений, однако для интерпретации данных по скоростям крекинга необходимы знания о механизмах образования и разрушения радикалов при реакциях зарождения и обрыва цепи. Кинетические данные, полученные в работе [173], нельзя использовать даже для того, чтобы каким-то образом объяснить роль поверхности цеолитов в этих процессах, поскольку увеличение скорости крекинга при переходе от гомогенных условий к гетерогенным сравнительно невелико.

В литературе опубликован ряд работ [93, 133, 151, 301], в которых приводятся составы продуктов крекинга, не согласующиеся ни с карбониево-ионным механизмом, ни с идеализированной схемой радикальных реакций [173]. Вполне возможно, что в таких случаях образование продуктов можно объяснить смешанным механизмом, хотя для подтверждения этого предположения необходимы более подробные данные о составе продуктов.

Дегидроциклизация. У цеолитов X, содержащих щелочные обменные катионы, активность в реакциях крекинга радикального типа несколько увеличивается после введения в цеолит различных соединений серы [301–303] или селена [303]. Между тем, если путем механического перемешивания в цеолиты NaX или KX добавить

3–8% металлического теллура и полученную смесь подвергнуть термической обработке в водороде, можно получить катализатор [304], который отличается способностью превращать *n*-гексан в бензол с более чем 90%-ной селективностью. Рентгеноструктурный анализ катализатора [305] показал, что теллур находится в цеолите в виде ионов Te^{2-} в координации с двумя ионами Na^+ , один из которых находится в местах S_{II} , а другой — в местах S_{III} . Эти ионы теллура, по мнению авторов работ [6, 305], способны играть роль каталитически активных центров. Предполагается, что при восстановлении теллура водородом образуются ионы Te^{2-} и протоны, атакующие кремнекислородные звенья каркаса. С учетом резкого снижения скорости реакции при увеличении давления водорода, а также исходя из определенных аналогий с окиснохромовым катализатором



дегидроциклизации был предложен механизм, изображенный на схеме (76), который однако не предполагает специфическую роль теллурид-иона, как активного центра.

Выводы и заключение

В процессах каталитических превращений углеводородов на цеолитах олефины, алкилароматические соединения и парафины подвергаются в основном конденсации, перегруппировкам и расщеплению. Существование реакционноспособных промежуточных соединений указывает на то, что эти реакции, как правило, протекают по карбониево-ионному механизму. Для того чтобы цеолиты проявили активность в реакциях карбониево-ионного типа, необходимо вначале хотя бы часть катионов щелочных металлов обменять на многозарядные катионы элементов основных подгрупп периодической системы или на NH_4^+ -ионы, а затем провести термическую активацию. Наиболее убедительные данные в пользу кислотного характера превращений углеводородов были получены не столько путем пря-

мого исследования поверхности цеолитов, сколько путем сопоставления гетерогенных реакций на цеолитах с соответствующими гомогенными реакциями, протекающими в присутствии кислотных катализаторов. В гомогенном катализе кислотного типа участие ионов карбония в качестве промежуточных соединений можно считать твердо установленным. Об этом говорят результаты многолетних исследований в области физической органической химии, прямые спектроскопические наблюдения, а также данные, полученные при изучении стехиометрических превращений парафиновых углеводородов под действием суперкислот. Основные типы реакций, протекающих на цеолитах и в присутствии таких катализаторов, как серная кислота и хлористый алюминий, очень близки между собой. Если также учесть многочисленные физико-химические данные, свидетельствующие о наличии в активированных цеолитах собственных кислотных центров, вполне естественно предположить, что ионы карбония образуются и на цеолитных катализаторах. В связи с этим возникают вопросы о способе образования карбониевых ионов на поверхности цеолитов и об особенностях поведения ионов карбония в полостях цеолитов в процессе каталитических реакций. Превращения углеводородов на цеолитах со щелочными катионами, судя по сравнительно немногочисленным работам, напоминают термические газофазные реакции, поэтому для них можно принять свободно-радикальный механизм.

В большинстве работ, направленных на выяснение механизма каталитических реакций и природы активных центров, исследуют изменение активности катализаторов и состава продуктов при регулируемом модифицировании, в частности при изменении природы катионов, степени катионного обмена и условий активации. Параллельно с помощью ИК-спектроскопии или других методов изучается строение каркаса и структура активных центров. По полученным данным делают предположения о взаимосвязи механизмов реакции и природы активных центров. Другой подход к изучению механизмов заключается в том, что исследуется влияние изменения структуры исходного углеводорода на каталитические свойства определенного цеолита, состав и условия предварительной обработки которого остаются постоянными. Однако работ в этом направлении выполнено пока сравнительно немного. Было бы желательно, чтобы будущие исследования проводились с учетом двух обстоятельств, которыми раньше уделялось недостаточное внимание. Во-первых, надо иметь в виду, что структура поверхности цеолитов очень сильно зависит от условий активации и поэтому каталитические и физико-химические исследования должны проводиться на образцах, активированных в идентичных условиях. Во-вторых, для сопоставления структурных и каталитических свойств необходимо располагать данными о начальной активности катализаторов, которые лучше всего получаются в дифференциальном, а не в интегральном реакторе,

Поскольку активность, измеряемая в стационарном состоянии катализатора, сильно искажается процессами коксообразования.

Природа активных центров является дискуссионным вопросом. Различные исследователи считают, что носителями каталитической активности могут быть следующие группировки: 1) гидроксильные группы, способные играть роль бренстедовских кислотных центров, 2) кислородные вакансии или другие дефекты каркаса, которые способствуют появлению льюисовских кислотных центров, 3) многозарядные катионы, создающие градиенты электростатического поля, 4) центры электронного переноса и 5) комбинация различных центров. При изучении активных центров основное внимание обычно уделяется исследованию тех поверхностных группировок, которые могут взаимодействовать с углеводородами с образованием ионов карбония. Значительно меньше ясности в вопросе о том, какую роль играет поверхность цеолитов в последующих стадиях превращения углеводородов в продукты реакции. У большинства исследователей сложилось единое мнение о том, что бренстедовские кислотные центры протонируют молекулы ненасыщенных углеводородов с образованием карбониевых ионов. Эти кислотные центры возникают при термическом разложении ионов аммония или при гидролизе воды под действием многозарядных катионов. Более дискуссионным является вопрос о роли льюисовских кислотных центров. Выяснение этого вопроса, возможно, потребует дальнейших исследований структурных изменений, сопровождающих дегидроксилирование и ультрастабилизацию цеолитов. Судя по некоторым работам, льюисовские кислотные центры способны взаимодействовать с ОН-группами и изменять таким образом силу бренстедовских кислотных центров, однако могут ли льюисовские центры непосредственно реагировать с углеводородами и в особенности с парафинами, пока не ясно. В первых работах по катализу на цеолитах высказывалось мнение, что многозарядные катионы также способны взаимодействовать с органическими молекулами с образованием карбониевых ионов. В настоящее время считается, что каталитическая активность цеолитов с многозарядными катионами связана с существованием бренстедовских центров, возникающих при гидролизе воды под действием катионов. Одновременно с гидролизом происходит образование связи между двумя многозарядными катионами через общий атом кислорода, в результате чего стабильность каркаса повышается. При более детальных исследованиях цеолитов с многозарядными катионами было бы интересно выяснить, какую роль в катализе может играть взаимодействие этих катионов с бренстедовскими или льюисовскими центрами. Наконец, можно отметить, что до сих пор остается невыясненным вопрос о том, какое место в катализе на цеолитах следует отвести процессам электронного переноса, которые достаточно отчетливо наблюдаются спектроскопическими методами пока только в специально подобранных модель-

ных системах. Таким образом, предстоит еще многое сделать для того, чтобы существующие сейчас общие представления о природе активных центров стали более конкретными. До сих пор противоречивые результаты получены при количественном измерении числа и силы кислотных центров с различной структурой, в частности путем титрования с индикаторами Гаммета. Эти исследования необходимо продолжить, поскольку полученные данные не могут объяснить причины более высокой активности цеолитов, в особенности активности в реакциях превращения парафиновых углеводородов, по сравнению с другими кислотными гетерогенными катализаторами, такими, как аморфные алюмосиликаты. Возможно, что в будущем станет более понятно, связана ли повышенная каталитическая активность цеолитов с более высокой концентрацией кислотных центров, с большей силой кислотности отдельных центров или с особенностями кристаллической структуры. Во всяком случае до сих пор, по-видимому, не получено данных о том, что цеолиты обладают более сильными кислотными центрами, чем другие катализаторы. Не привели к согласованным результатам и попытки применить метод динамического отравления катализаторов для расчета числа активных центров и активности одного центра.

Большая часть работ по исследованию активных центров была выполнена на цеолитах Y, хотя в последние годы появилось много данных для других цеолитов, в частности для цеолита X и морденитов с различным соотношением кремния и алюминия. Изучение деалюминированных морденитов отчетливо показало, что активность этих цеолитов определяется не только природой или числом активных центров, как это обычно предполагается в большинстве работ по сравнительному изучению модифицированных цеолитов, но и диффузионными ограничениями. Поэтому необходимо учитывать, что модифицирование цеолитов может изменить условия диффузии. В целом исследования деалюминированных цеолитов все-таки указывают на то, что активность одного центра возрастает по мере увеличения соотношения Si : Al.

В отличие от работ, направленных на выяснение природы активных центров, кинетические исследования механизмов каталитических реакций на цеолитах, в которых рассматриваются вопросы адсорбции и встречной диффузии молекул в полостях и каналах, значительно менее многочисленны и выполнены они были только в последние годы. В этих работах приводятся примеры, когда, например, лимитирующей стадией алкилирования ароматических углеводородов является перенос продуктов через границу раздела газовой фазы и поверхности цеолита. Многие особенности селективности каталитического действия цеолитов связаны с тем, что в их полостях органические молекулы адсорбируются в значительно более высоких концентрациях, чем на поверхности других кислотных гетерогенных катализаторов. Это благоприятствует протеканию

бимолекулярных реакций и одновременно подавляет мономолекулярные реакции. Процессы превращения углеводородов, которые начинаются с возникновения исходного карбониевого иона и завершаются распадом конечных карбониевых ионов, включают стадии взаимных переходов промежуточных ионов карбония путем перегруппировок, присоединения и β -расщепления. Структура адсорбированных ионов карбония исследована довольно слабо. Стабилизации этих ионов способствует сольватирующее действие цеолита, хотя в отличие от гомогенных систем сольватирующий эффект оказывают атомы, дискретно распределенные в каркасе. Это накладывает значительные пространственные ограничения на конфигурацию наиболее выгодного в энергетическом отношении переходного состояния, поскольку в процессе взаимных превращений ионов карбония центр катиона, несущего положительный заряд, должен переместиться на определенное расстояние. Важность учета таких факторов была показана при исследовании конкурентных реакций изомеризации и переалкилирования алкилароматических углеводородов на морденитах с различным соотношением кремния и алюминия. Возможно, что именно такой подход поможет выяснить основную причину различий каталитических свойств кристаллических и аморфных алюмосиликатов.

Крекинг и изомеризация парафиновых углеводородов являются важнейшими промышленными процессами, но механизмы реакций, составляющих основу этих процессов, изучены явно недостаточно. Наиболее просто было бы предположить, что определенные активные центры цеолитов способны непосредственно разрывать связи C—H или C—C, тем более, что в гомогенных системах подобные процессы наблюдаются. Однако до сих пор мы не располагаем надежными данными о том, что такие процессы могут конкурировать с процессом образования ионов карбония путем протонирования олефинов и последующего отрыва гидрид иона. Детальные исследования состава продуктов крекинга, в особенности продуктов гидрокрекинга крупных органических молекул, внесли определенную ясность в понимание последовательности реакций превращения углеводородов путем 1,2-сдвигов алкильных групп или гидрид-ионов, образования протонированных циклопропанов и β -расщепления. Наиболее подробно реакции крекинга изучены на примере парафиновых углеводородов C₄ и C₆, хотя на самом деле эти молекулы занимают особое положение, так как у них прямое расщепление C—C-связей неизбежно должно привести к образованию первичных ионов карбония, что связано с преодолением высокого энергетического барьера. Наконец, можно отметить, что для крекинга на цеолитах очень характерна реакция перераспределения водорода, которая по всей вероятности протекает путем гидридного переноса. В результате олефины и нафтены, образующиеся при первичном крекинге, превращаются в более устойчивые к крекингу парафины

и ароматические углеводороды и тем самым повышается выход бензина. Перераспределение водорода наряду с переалкилированием алкилароматических углеводородов и радикальным переносом атома водорода относятся к классу бимолекулярных реакций. Реакции такого типа на цеолитах протекают особенно легко. Выяснить вопрос о том, вызвано ли увеличение скоростей этих реакций на цеолитах повышенной концентрацией адсорбированных молекул углеводородов в полостях и каналах или какими-то другими структурными особенностями цеолитов, — задача будущих исследований.

Список литературы

1. Miale J. N., Chen N. Y., Weisz P. B., J. Catal., **6**, 279 (1966).
2. Hansford R. C., Ward J. W., J. Catal., **13**, 316 (1969).
3. Oblad A. G., Oil Gas J. (March 27, 1972), 84.
4. Rabo J. A., Pickert P. E., Stamires D. N., Boyle J. E., Proc. Inter. Congr. Catal., 2nd, Paris, 1960, p. 2055.
5. Weisz P. B., Frilette V. J., J. Phys. Chem., **64**, 382 (1960).
6. Weisz P. B., Chem. Tech., 498 (1973).
7. Minachev Kh. M., Isakov Ya. I., Adv. Chem. Ser., **121**, 451 (1973).
8. Миначев Х. М., Гаранин В. И., Исаков Я. И., Усп. хим., **35**, 2151 (1966).
9. Миначев Х. М., Кинетика и катализ, **11**, 413 (1970).
10. Leach H. F., Ann. Repts. Progr. Chem., Sect. A., **68**, 195 (1971).
11. Venuto P. B., Adv. Chem. Ser., **102**, 260 (1971).
12. Venuto P. B., Chem. Tech., **1**, 215 (1971); Preprints, Div. Petroleum Chem., Amer. Chem. Soc., **16** (2), B42 (1971).
13. Venuto P. B., Landis P. S., Adv. Catal., **18**, 259 (1968).
14. Rabo J. A., Poutsma M. L., Adv. Chem. Ser., **102**, 284 (1971).
15. Ward J. W., Preprints, Div. Petroleum Chem., Amer. Chem. Soc., **16** (2), B6 (1971).
16. Turkevich J., Ono Y., Adv. Catal., **20**, 135 (1969).
17. Turkevich J., Catalysis Rev., **1**, 1 (1967).
18. Mays R. L., Pickert P. E., "Molecular Sieves", Society of the Chemical Industry, London, 1968, p. 112.
19. Weisz P. B., Ann. Rev. Phys. Chem., **21**, 175 (1970).
20. Stull D. R., Westrum E. F., Jr., Sinke G. C., "The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds", Wiley, New York, 1969.
21. Greensfelder B. S., Voge H. H., Good G. M., Ind. Eng. Chem., **41**, 2573 (1949).
22. Thomas C. L., Ind. Eng. Chem., **41**, 2564 (1949).
23. Olah G. A., Schleyer P. R., Eds., "Carbonium Ions", Vols I—IV, Wiley, New York, 1968.
24. Olah G. A., Ed., "Friedel-Crafts and Related Reactions", Vols I—IV, Wiley, New York, 1964.
25. Leftin H. P., "Carbonium Ions", Vol. I, Chapter 10, Wiley, New York, 1964.
26. Olah G. A., Schlosberg R. H., J. Amer. Chem. Soc., 1968, **90**, 2726; Olah G. A., Lukas J., J. Am. Chem. Soc., 90, 933 (1968).
27. Lukas J., Kramer P. A., Kouwenhoven A. P., Rec. Trav. Chim., **92**, 44 (1973).
28. Brouwer D. M., Hogeveen H., Progr. Phys. Org. Chem., **9**, 179 (1972).
29. Larsen J. W., Bouis-P. A., Watson C. R., Jr., Pagni R. M., J. Amer. Chem. Soc., **96**, 2284 (1974).
30. Бенсон С., Термохимическая кинетика, М., Мир, 1971.
31. Веденев В. И., Гурвич Л. В., Кондратьев В. Н., Медведев В. А., Франкевич Е. Л., Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. Справочник, М., Наука, 1974.
32. Olah G. A., Lukas J., J. Amer. Chem. Soc., **89**, 4739 (1967).
33. Brouwer D. M., Rec. Trav. Chim., **87**, 210 (1968).

34. Saunders M., Hagen E. L., J. Amer. Chem. Soc., **90**, 2436 (1968).
35. Saunders M., Hagen E. L., J. Amer. Chem. Soc., **90**, 6881 (1968).
36. Saunders M., Hagen E. L., Rosenfield J., J. Amer. Chem. Soc., **90**, 6882 (1968).
37. Olah G. A., Olah J. A., "Carbonium Ions", Vol. II, Chapter 17, Wiley, New York, 1968.
38. Hariharan P. C., Radom L., Pople J. A., Schleyer P. R., J. Amer. Chem. Soc., **96**, 599 (1974).
39. Collins C. J., Chem. Rev., **69**, 543 (1969); Karabatsos G. J., Anand M., Rickier D. O., Meyerson S., J. Amer. Chem. Soc., **92**, 1254 (1970) and earlier papers; Friedman L., Jurewicz A., J. Amer. Chem. Soc., **91**, 1800 (1969).
40. Brouwer D. M., Mackor E. L., MacLean C., Discussions Faraday Soc., **39**, 121 (1965).
41. Kramer G. M., J. Amer. Chem. Soc., **91**, 4819 (1969).
42. Brouwer D. M., Oelderik J. M., Preprints, Div. Petroleum Chem., Amer. Chem. Soc., **13** (1), 184 (1968).
43. Kochi J. K., Ed., "Free Radicals", Vols. I, II, Wiley, New York, 1973.
44. Jacobs P., Uytterhoeven J. B., J. Catal., **22**, 193 (1971).
45. Kerr G. T., J. Catal., **15**, 200 (1969).
46. Ward J. W., J. Catal., **27**, 157 (1972); Jacobs P. A., Uytterhoeven J. B., J. Catal., **27**, 161 (1972).
47. Jacobs P. A., Uytterhoeven J. B., J. Chem. Soc., Faraday, **69**, 359, 373 (1973); Jacobs P. A., Heylen C. F., J. Catal., **34**, 267 (1974).
48. Uytterhoeven J. B., Christner L. G., Hall W. K., J. Phys. Chem., **69**, 2117 (1965).
49. Hughes T. R., White H. M., J. Phys. Chem., **71**, 2192 (1967).
50. Ward J. W., J. Catal., **9**, 225 (1967).
51. Ward J. W., Hansford R. C., J. Catal., **13**, 364 (1969).
52. Uytterhoeven J. B., Jacobs P., Makay K., Schoonheydt R., J. Phys. Chem., **72**, 1768 (1968).
53. Stevenson R. L., J. Catal., **21**, 113 (1971).
54. Olson D. H., Dempsey E., J. Catal., **13**, 221 (1969).
55. Ward J. W., J. Phys. Chem., **73**, 2086 (1969).
56. Dempsey E., Olson D. H., J. Catal., **15**, 309 (1969).
57. Ward J. W., Hansford R. C., J. Catal., **15**, 311 (1969).
58. White J. L., Jelli A. N., André J. M., Fripiat J. J., Trans. Faraday Soc., **63**, 461 (1967).
59. Liengme B. V., Hall W. K., Trans. Faraday Soc., **62**, 3229 (1966).
60. Eberly P. E., Jr., J. Phys. Chem., **72**, 1042 (1968).
61. Cattanaich J., Wu E. L., Venuto P. B., J. Catal., **11**, 342 (1968).
62. Ward J. W., J. Catal., **9**, 396 (1967).
63. Ward J. W., J. Catal., **16**, 386 (1970).
64. Cant N. W., Hall W. K., Trans. Faraday Soc., **64**, 1093 (1968).
65. Schoonheydt R. A., Uytterhoeven J. B., J. Catal., **19**, 55 (1970).
66. Mestdagh M. M., Stone W. E., Fripiat J. J., J. Phys. Chem., **76**, 1220 (1972).
67. McDaniel C. V., Maher P. K., Molecular Sieves, Society of the Chemical Industry, London, 1967, p. 186.
68. Kerr G. T., J. Phys. Chem., **71**, 4155 (1967).
69. Bolton A. P., Lanewala M. A., J. Catal., **18**, 154 (1970).
70. Benesi H. A., J. Catal., **8**, 368 (1967).
71. Venuto P. B., Wu E. L., Cattanaich J., J. Anal. Chem., **38**, 1266 (1966).
72. Hopkins P. D., J. Catal., **12**, 325 (1968).
73. Hickson D. A., Csicsery S. M., J. Catal., **10**, 27 (1968).
74. Kerr G. T., J. Phys. Chem., **73**, 2780 (1969).
75. Amb W. J., Flank W. H., J. Catal., **14**, 118 (1969).
76. Venuto P. B., Wu E. L., Cattanaich J., Molecular Sieves, Society of the Chemical Industry, London, 1968, p. 117.
77. Kerr G. T., Cattanaich J., Wu E. L., J. Catal., **13**, 114 (1969); Tung S. E., McIninch E., J. Catal., **13**, 115 (1969).
78. Venuto P. B., Hamilton L. A., Landis P. S., Wise J. J., J. Catal., **4**, 81 (1966).
79. Venuto P. B., Hamilton L. A., Landis P. S., J. Catal., **5**, 484 (1966).
80. Pickert P. E., Rabo J. A., Dempsey E., Schomaker V., Proc. Inter. Congr. Catal., 3rd, Amsterdam, 1964, p. 714.
81. Stamires D. N., Turkevich J., J. Amer. Chem. Soc., **86**, 749 (1964):

82. Turkevich J., Nozaki F., Stamires D., Proc. Inter. Congr. Catal., 3rd, Amsterdam, 1964, p. 586.
83. Hirschler A. E., J. Catal., **2**, 428 (1963).
84. Lunsford J. H., J. Phys. Chem., **72**, 4163 (1968).
85. Richardson J. T., J. Catal., **9**, 182 (1967).
86. Turkevich J., Ono Y., Adv. Chem. Ser., **102**, 315 (1971).
87. Flockhart B. D., McLoughlin L., Pink R. C., Chem. Commun., **1970**, 818.
88. Declerck L. J., Vandamme L. J., Jacobs P. A., Proc. Inter. Conf. Molecular Sieves, 3rd, Zurich, Leuven Univ. Press, 1973, p. 442.
89. Pickert P. E., Bolton A. P., Lanewala M. A., Chem. Eng. Progr., Symp. Ser., **63**, 50 (1967).
90. Tung S. E., McIninch E., J. Catal., **10**, 175 (1968).
91. Tung S. E., McIninch E., J. Catal., **13**, 115 (1969).
92. Bolton A. P., Bujalski R. L., J. Catal., **23**, 331 (1971).
93. Tung S. E., McIninch E., J. Catal., **10**, 166 (1968).
94. Tung S. E., J. Catal., **17**, 24 (1970).
95. Benesi H. A., J. Phys. Chem., **61**, 970 (1957); J. Amer. Chem. Soc., **78**, 5490 (1956).
96. Leffler J. E., Grunwald E., "Rates and Equilibria of Organic Reactions", Wiley, New York, 1963, pp. 269-277.
97. Otouma H., Arai Y., Ukihashi H., Bull. Chem. Soc. Japan, **42**, 2449 (1969).
98. Barthomeuf D., Beaumont R., J. Catal., **30**, 228 (1973).
99. Beaumont R., Barthomeuf D., Trambouze Y., Adv. Chem. Ser., **102**, 327 (1971).
100. Beaumont R., Barthomeuf D., J. Catal., **26**, 218 (1972); **27**, 45 (1972).
101. Dempsey E., J. Catal., **33**, 497 (1974); Barthomeuf D., Beaumont R., J. Catal., **34**, 327 (1974).
102. Morita Y., Kimura T., Kato F., Tamagawa M., Bull. Japan. Petroleum Inst., **14**, 192 (1972).
103. Ikemoto M., Tsutsumi K., Takahashi H., Bull. Chem. Soc. Japan, **45**, 1330 (1972).
104. Benson J. E., Ushiba K., Boudart M., J. Catal., **9**, 91 (1967).
105. Moscou L., Adv. Chem. Ser., **102**, 337 (1971).
106. Tsutsumi K., Takahashi H., J. Catal., **24**, 1 (1972).
107. Tsutsumi K., Kajiwara H., Koh H. K., Takahashi H., Proc. Inter. Conf. Molecular Sieves, 3rd, Zurich, Leuven Univ. Press, 1973, p. 358.
108. Thakur D. K., Weller S. W., Adv. Chem. Ser., **121**, 596 (1973).
109. Karge H., Z. Physik. Chem. (Frankfurt), **76**, 133 (1971).
110. Yashima T., Hara N., J. Catal., **27**, 329 (1972).
111. Cannings F. R., J. Phys. Chem., **72**, 4691 (1968).
112. Lefrancois M., Malbois G., J. Catal., **20**, 358 (1971).
113. Burbidge B. W., Keen I. M., Eyles M. K., Adv. Chem. Ser., **102**, 400 (1971).
114. Becker K. A., Karge H. G., Struebel W. D., J. Catal., **28**, 403 (1973).
115. Beecher R., Voorhies A., Jr., Ind. Eng. Chem., Product Res. Develop., **8**, 366 (1969).
116. Minachev Kh., Garanin V., Isakova T., Kharlamov V., Bogomolov V., Adv. Chem. Ser., **102**, 441 (1971).
117. Топчиева К. В., Романовский Б. В., Пузузова Л. И., Хо Ши Тхоанг, Безре Е. В., Основы предвидения каталитического действия, т. II. М., Наука, 1970.
118. Weller S. W., Brauer J. M., Preprints, 62 nd Ann. Meeting. Amer. Instit. Chem. Engin., Washington, D. C., 1969.
119. Пузузова Л. И., Прокофьева Е. Н., Дубинин М. М., Бурсуан Н. Р., Шавандин Ю. А., Кинетика и катализ, **10**, 315 (1969).
120. Bierenbaum H. S., Chiramongkol S., Weiss A. H., J. Catal., **23**, 61 (1971).
121. Eberly P. E., Jr., Kimberlin C. N., Jr., Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Devel., **9**, 335 (1970).
122. Chen N. Y., Proc. Inter. Congr. Catal., 5th, Miami Beach, ("Catalysis", J. W. Hightower, Ed., North-Holland Publ. Co., Amsterdam, 1973), Vol. 2, 1972, p. 1365; Chen N. Y., Garwood W. E., Adv. Chem. Ser., **121**, 575 (1973).
123. Hobson H. E., Hamner G. P., Arey W. F., Jr., Adv. Chem. Ser., **102**, 417 (1971).
124. Whyte T. E., Jr., Wu E. L., Kerr G. T., Venuto P. B., J. Catal., **20**, 88 (1971).
125. Cole J. F., Kouwenhoven H. W., Adv. Chem. Ser., **121**, 583 (1973).
126. Detrekoy E. J., Jacobs P. A., Proc. Inter. Conf. Molecular Sieves, 3rd, Zurich, Leuven Univ. Press, 1973, p. 373.
127. Bennett J. M., Smith J. V., Materials Res. Bull., **3**, 633 (1968).

128. Исаков Я. И., Клячко-Гурвич А. Л., Худиев А. Т., Миначев Х. М., Рубинштейн А. М., Основы предвидения каталитического действия, т. II, М., Наука, 1970, стр. 135.
129. Angell C. L., Schaffer P. C., J. Phys. Chem., **70**, 1413 (1966).
130. Angell C. L., Howell M. V., Can. J. Chem., **47**, 3831 (1969).
131. Ward J. W., J. Catal., **10**, 34 (1968).
132. Tsutsumi K., Takahashi H., J. Phys. Chem., **76**, 110 (1972).
133. Friette V. J., Weisz P. B., Golden R. L., J. Catal., **1**, 301 (1962).
134. Weisz P. B., Friette V. J., Maatman R. W., Mower E. B., J. Catal., **1**, 307 (1962).
135. Angell C. L., Schaffer P. C., J. Phys. Chem., **69**, 3463 (1965).
136. Carter J. L., Lucchesi P. J., Yates D. J. C., J. Phys. Chem., **68**, 1385 (1964).
137. Christner L. G., Liengme B. V., Hall W. K., Trans. Faraday Soc., **64**, 1679 (1968).
138. Ward J. W., J. Phys. Chem., **72**, 4211 (1968).
139. Bolton A. P., J. Catal., **22**, 9 (1971).
140. Рабо Дж. А., Энджелл К. Л., Шомейкер В., Основы предвидения каталитического действия, т. 2, М., Наука, 1970, стр. 115.
141. Jacobs P. A., Uytterhoeven J. B., J. Chem. Soc. Faraday, **69**, 373 (1973).
142. Ben Taarit Y., Mathieu M. V., Naccache C., Adv. Chem. Ser., **102**, 362 (1971).
143. Plank C. S., Proc. Inter. Congr. Catal., 3rd, Amsterdam, 1964, p. 727.
144. Hirschler A. E., Proc. Inter. Congr. Catal., 3rd, Amsterdam, 1964, p. 726.
145. Uytterhoeven J. B., Schoonheydt R., Liengme B. V., Hall W. K., J. Catal., **13**, 425 (1969).
146. Olson D. H., J. Phys. Chem., **72**, 1400 (1968).
147. BenTaarit Y., Bandiera J., Mathieu M. V., Naccache C., J. Chim. Phys. Physicochim. Biol., **67**, 37 (1970).
148. Moscov L., Mone R., J. Catal., **30**, 417 (1973).
149. Ward J. W., J. Catal., **11**, 238 (1968).
150. Нисидзава Т., Хаттори Х., Уематсу Т., Сиба Т., Основы предвидения каталитического действия, М., Наука, 1970, стр. 129.
151. Aldridge L. P., McLaughlin J. R., Pope C. G., J. Catal., **30**, 409 (1973).
152. Миначев Х. М., Исаков Я. И., Изв. АН СССР, сер. хим., **1968**, 943.
153. Smith J. V., Bennett J. M., Flanigen E. M., Nature, **215**, 241 (1967).
154. Eberly P. E., Jr., Kimberlin C. N., Jr., Adv. Chem. Ser., **102**, 374 (1971).
155. Csicsery S. M., Hickson D. A., J. Catal., **19**, 386 (1970).
156. Cross N. F., Kemball C., Leach H. F., Adv. Chem. Ser., **102**, 389 (1971).
157. Habgood H. W., George Z. M., "Molecular Sieves", Society of the Chemical Industry, London, 1968, p. 130.
158. Колесников И. М., Панченков Г. М., Третьякова В. А., ЖФХ **41**, 1114 (1967).
159. Ward J. W., J. Catal., **13**, 321 (1969).
160. Ward J. W., J. Catal., **17**, 355 (1970).
161. Plank C. J., Rosinski E. J., Hawthorne W. P., Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop., **3**, 165 (1964).
162. Ward J. W., J. Catal., **11**, 251 (1968).
163. Ward J. W., J. Catal., **26**, 451 (1972).
164. Ward J. W., J. Catal., **26**, 470 (1972).
165. Hansford R. C., Ward J. W., Adv. Chem. Ser., **102**, 354 (1971).
166. Ward J. W., J. Phys. Chem., **74**, 3021 (1970).
167. Balivet D., Pichat P., Barthomeuf D., Adv. Chem. Ser., **121**, 469 (1973).
168. Spojakina A. A., Tjufekchieva I. D., Sotirova A. S., Radev R. I., Proc. Inter. Conf. Molecular Sieves, 3rd, Zurich, Leuven Univ. Press, 1973, p. 364.
169. Lombardo E. A., Sill G. A., Hall W. K., J. Catal., **22**, 54 (1974).
170. Lombardo E. A., Sill G. A., Hall W. K., Adv. Chem. Ser., **102**, 258 (1971).
171. Lombardo E. A., Velez J., Adv. Chem. Ser., **121**, 553 (1973).
172. Ward J. W., Adv. Chem. Ser., **101**, 380 (1971).
173. Poutsma M. L., Schaffer S. R., J. Phys. Chem., **77**, 158 (1973).
174. Ward J. W., J. Catal., **22**, 237 (1971).
175. Ward J. W., J. Catal., **14**, 365 (1969).
176. Merrill H. E., Arey W. F., Preprints, Div. Petroleum Chem., Amer. Chem. Soc., **13** (3), 193 (1968).

177. Barry T. I., Lay L. A., J. Phys. Chem. Solids, **27**, 1821 (1966); **29**, 1395 (1968).
178. Михейкин И. Д., Жидомиров Г. М., Казанский В. Б., Усп. хим., **41**, 909 (1972).
179. Amaro A. A., Seff K., J. Phys. Chem., **77**, 906 (1973).
180. Gallezot P., BenTaarit Y., Imelik B., J. Catal., **26**, 295 (1972).
181. Gallezot P., Imelik B., J. Phys. Chem., **77**, 2364 (1973).
182. Rabo J. A., Angell C. L., Kasai P. H., Schomaker V., Discuss. Faraday Soc., **41**, 328 (1966).
183. Reimlinger H., Krueker U., Chem. Ber., **103**, 2317 (1970).
184. Dollish F. R., Hall W. K., J. Phys. Chem., **71**, 1005 (1967).
185. Flockhart B. D., McLoughlin L., Pink R. C., J. Catal., **25**, 305 (1972); Flockhart B. D., Megary M. C., Pink R. C., Adv. Chem. Ser., **121**, 509 (1973).
186. Neikam W. C., J. Catal., **21**, 102 (1971).
187. Richardson J. T., J. Catal., **9**, 172 (1967).
188. Richardson J. T., J. Catal., **9**, 178 (1967).
189. Tokunaga H., Ono Y., Keii T., Bull. Chem. Soc. Japan, **46**, 3569 (1973).
190. Kurita Y., Sonoda T., Sato M., J. Catal., **19**, 82 (1970).
191. Corio P. L., Shih S., J. Catal., **18**, 126 (1970).
192. Suzuki I., Honda Y., Ono Y., Keii T., Proc. Inter. Congr. Catal., 5th, Miami Beach, ("Catalysis", J. W. Hightower, Ed., North-Holland Publ. Co., Amsterdam, 1973), Vol. 2, 1972, p. 1377.
193. Hirschler A. E., Neikam W. C., Barmby D. S., James R. L., J. Catal., **4**, 628 (1965).
194. Ras'eev G., J. Catal., **20**, 119 (1971).
195. Kochi J. K., Krusic P. J., J. Amer. Chem. Soc., **90**, 7157 (1968).
196. Hall W. K., Proc. Inter. Congr. Catal., 5th, Miami Beach, ("Catalysis", J. W. Hightower, Ed., North-Holland Publ. Co., Amsterdam, 1973), Vol. 2, 1972, p. 1386.
197. Karge H. G., Surface Sci., **40**, 157 (1973).
198. Wu C. Y., Porter R. P., Hall W. K., J. Catal., **19**, 277 (1970).
199. Cant N. W., Hall W. K., J. Catal., **25**, 161 (1972).
200. Hightower J. W., Hall W. K., J. Amer. Chem. Soc., **89**, 778 (1967).
201. Ward J. W., J. Catal., **11**, 259 (1968).
202. Nolley J. P., Jr., Katzer J. R., Adv. Chem. Ser., **121**, 563 (1973).
203. Satterfield C. N., "Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis", Massachusetts Institute of Technology Press, Cambridge, Mass., 1970, pp. 129-151.
204. Moore R. M., Katzer J. R., Amer. Inst. Chem. Eng. J., **18**, 816 (1972).
205. Satterfield C. N., Cheng C. S., Amer. Inst. Chem. Eng. J., **18**, 724 (1972); Satterfield C. N., Katzer J. R., Adv. Chem. Ser., **102**, 193 (1971).
206. Худиев А. Т., Клячко-Гурвич А. Л., Бруева Т. Р., Исаков Я. И., Рубинштейн А. М., Изв. АН СССР, сер. хим., **1968**, 717.
207. Романовский Б. В., Хо Шу Тхоанг, Топчиева К. В., Пигузова Л. И., Кинетика и катализ, **7**, 841 (1966).
208. Rieker L., J. Catal., **19**, 8 (1970).
209. Борескова Е. Г., Топчиева К. В., Пигузова Л. И., Кинетика и катализ, **5**, 903 (1964).
210. Turkevich J., Murakami Y., Nozaki F., Ciborowski S., Chem. Eng. Progr., Symp. Series, **63**, 75 (1967).
211. Campbell D. R., Wojciechowski B. W., J. Catal., **23**, 307 (1971).
212. Chutoransky P., Jr., Dwyer F. G., Adv. Chem. Ser., **121**, 540 (1973).
213. Bezus A. G., Kiselev A. V., Du P. Q., J. Colloid Interface Sci., **40**, 223 (1972).
214. Bezus A. G., Kiselev A. V., Sedlacek Z., Du P. Q., Trans. Faraday Soc., **67**, 469 (1971).
215. Hopkins P. D., J. Catal., **29**, 112 (1973).
216. Barthomeuf D., Ha B. H., J. Chem. Soc. Faraday I., **1973**, 2147.
217. Barthomeuf D., Ha B. H., J. Chem. Soc. Faraday I., **1973**, 2158.
218. Satterfield C. N., Cheng C. S., Amer. Inst. Chem. Eng. J., **18**, 720 (1972).
219. Gallezot P., BenTaarit Y., Imelik B., J. Phys. Chem., **77**, 2556 (1973).
220. Matsumoto H., Yasui K., Morita Y., J. Catal., **12**, 84 (1968).
221. Minachev Kh. M., Isakov Ya. I., Proc. Inter. Conf. Molecular Sieves, 3rd, Zurich, Leuven Univ. Press, 1973, p. 406.
222. Rabo J. A., Poutsma M. L., Skeels G. M., Proc. Inter. Congr. Catal., 5th Miami Beach ("Catalysis", J. W. Hightower, Ed., North-Holland Publ. Co., Amsterdam, 1973), Vol. 2, 1972, p. 1353.

223. Борескова Е. Г., Лыгин В. И., Топчиева К. В., Кинетика и катализ, **5**, 1115 (1964).
 224. Навалихина М. Д., Романовский Б. В., Топчиева К. В., Кинетика и катализ, **12**, 1062 (1971).
 225. Навалихина М. Д., Романовский Б. В., Топчиева К. В., Кинетика и катализ, **13**, 231 (1972).
 226. Навалихина М. Д., Романовский Б. В., Топчиева К. В., Демкин В. В., Кинетика и катализ, **13**, 341 (1972).
 227. Навалихина М. Д., Романовский Б. В., Топчиева К. В., Кинетика и катализ, **13**, 1340 (1972).
 228. Goldstein M. S., Morgan T. R., J. Catal., **16**, 232 (1970).
 229. Voltz S. E., Nace D. M., Jacob S. M., Weekman V. W., Jr., Ind. Eng. Chem., Process Design Develop., **11**, 261 (1972).
 230. Campbell D. R., Wojciechowski B. W., J. Catal., **20**, 217 (1971).
 231. Gustafson W. R., Ind. Eng. Chem., Process Design Develop., **11**, 507 (1972).
 232. Weekman V. W., Jr., Ind. Eng. Chem., Process Design Develop., **7**, 90 (1968).
 233. Mone R., Moscou L., Proc. Inter. Conf. Molecular Sieves, 3rd, Zurich Leuven Univ. Press, 1973, p. 351.
 234. Hall W. K., Chem. Eng. Progr., Symp. Ser., **63**, 68 (1967).
 235. Eberly P. E., Jr., J. Phys. Chem., **71**, 1717 (1967).
 236. Weeks T. J., Jr., Bolton A. P., Proc. Inter. Conf. Molecular Sieves, 3rd, Zurich, Leuven Univ. Press, 1973, p. 426; Weeks T. J., Jr., Angell C. L., Ladd I. R., Bolton A. P., J. Catal., **33**, 256 (1974).
 237. Ермилова М. М., Грязнова З. В., ЖФХ, **44**, 2581 (1970).
 238. Dimitrov C., Leach H. F., J. Catal., **14**, 336 (1969).
 239. Kemball C., Leach H. F., Moller B. W., J. Chem. Soc. Faraday I., **1973**, 624.
 240. Lombardo E. A., Hall W. K., Proc. Inter. Congr. Catal., 5th Miami Beach, ("Catalysis", J. W. Hightower, Ed., North-Holland Publ. Co., Amsterdam, 1973), Vol. 2, 1972, p. 1365.
 241. Lombardo E. A., Hall W. K., Amer. Instit. Chem. Engin. J., **17**, 1229 (1971).
 242. Kemball C., Proc. Inter. Conf. Molecular Sieves, 3rd Zurich, Leuven Univ. Press, 1973, p. 70.
 243. Kemball C., Leach H. F., Skundric B., Taylor K. C., J. Catal., **27**, 416 (1972).
 244. Venuto P. B., Landis P. S., Adv. Catal., **18**, 259 (1968).
 245. George Z. M., Habgood H. W., J. Phys. Chem., **76**, 3940 (1972).
 246. Ipatieff V. N., Pines H., Ind. Eng. Chem., **28**, 684 (1936).
 247. Nenitzescu C. D., Ed., "Carbonium Ions", Vol. II, Chapter 13, Wiley, New York, 1968.
 248. Sorensen T. S., J. Amer. Chem. Soc., **89**, 3782, 3794 (1967); "Carbonium Ions", Vol. II, Chapter 19, Wiley, New York, 1968.
 249. Deno N. C., Richey H. G., Jr., Friedman N., Hodge J. D., Houser J. J., Pittman C. U., Jr., J. Amer. Chem. Soc., **85**, 2991, 2995, 2998 (1963).
 250. Sorensen T. S., Ranganayakulu K., J. Amer. Chem. Soc., **92**, 6539 (1970); Deno N. C., "Carbonium Ions", Vol. II, Chapter 18, Wiley, New York, 1968.
 251. Vogel E., Grimme W., Dinne E., Tetrahedron Lett., **1965**, 391; Marvell E. N., Caple G., Schatz B., Tetrahedron Lett., **1965**, 385; Glass D. S., Watthey J. W. H., Winstein S., Tetrahedron Lett., **1965**, 377.
 252. Venuto P. B., Hamilton L. A., Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Devel., **6**, 190 (1967).
 253. Norton C. J., Ind. Eng. Chem., Process Design Devel., **3**, 230 (1964).
 254. Weeks T. J., Jr., Bolton A. P., J. Chem. Soc. Faraday I., **70**, 1676 (1974).
 255. Ланидус А. Л., Рудакова Л. Н., Исаков Я. И., Миначев Х. М., Эйдус Я. Т., Изв. АН СССР, сер. хим., **1972**, 1637.
 256. Garwood W. E., Venuto P. B., J. Catal., **11**, 175 (1968).
 257. Kirsch F. W., Lauer J. L., Potts J. D., Preprints, Div. Petroleum Chem., Amer. Chem. Soc., **16** (2), B24 (1971).
 258. Kirsch F. W., Potts J. D., Barmby D. S., J. Catal., **27**, 142 (1972).
 259. Olah G. A., Ed., "Friedel-Crafts and Related Reactions", Vol. II, Wiley, New York, 1964.
 260. Venuto P. B., J. Org. Chem., **32**, 1272 (1967).
 261. Stock L. M., Brown H. C., J. Amer. Chem. Soc., **81**, 3323 (1959).
 262. Беренцвейг В. В., Руденко А. П., Кубасов А. А., ДАН СССР, **204**, 862 (1973).
 263. Bierebaum H. S., Partridge R. D., Weiss A. H., Adv. Chem. Ser., **121**, 605 (1973).
 264. Борескова Е. Г., Топчиева К. В., Пугузова Л. И., Кинетика и катализ, **5**, 903 (1964).
 265. Roberts R. M., Baylis E. K., Fonken G. J., J. Amer. Chem. Soc., **85**, 3454 (1963).

266. Forni L., Carra S., J. Catal., **26**, 153 (1972).
 267. Leigh C. H., Swarc M., J. Chem. Phys., **20**, 844 (1952).
 268. Olah G. A., Meyer M. W., Overchuk N. A., J. Org. Chem., **29**, 2313, 2315 (1964).
 269. Allen R. H., Yats L. D., Erley D. S., J. Amer. Chem. Soc., **82**, 4853 (1960); Allen R. H., J. Amer. Chem. Soc., **82**, 4856 (1960).
 270. Unseren E., Wolf A. P., J. Org. Chem., **27**, 1509 (1962).
 271. McCauley D. A., Lien A. P., J. Amer. Chem. Soc., **79**, 5953 (1957); Brown H. C., Smooth C. R., J. Amer. Chem. Soc., **78**, 2176 (1956).
 272. Streiwieser A., Jr., Reif L., J. Amer. Chem. Soc., **82**, 5003 (1960).
 273. Grandio P., Schneider F. H., Schwartz A. B., Wise J. J., Preprints, Div. Petroleum Chem., Amer. Chem. Soc., **16**(3), B78 (1971).
 274. Lanewala M. A., Bolton A. P., J. Org. Chem., **34**, 3107 (1969).
 275. Grandio P., Schneider F. H., Schwartz A. B., Wise J. J., Preprints, Div. Petroleum Chem., Amer. Chem. Soc., **16**(3), B70 (1971).
 276. Csicsery S. M., J. Catal., **19**, 394 (1970).
 277. Csicsery S. M., J. Catal., **23**, 124 (1971).
 278. Csicsery S. M., J. Org. Chem., **34**, 3338 (1969).
 279. Bolton A. P., Lanewala M. A., Pickert P. E., J. Org. Chem., **33**, 1513 (1968).
 280. Bolton A. P., Lanewala M. A., Pickert P. E., J. Org. Chem., **33**, 3415 (1968).
 281. Wang K. M., Lunsford J. H., J. Catal., **24**, 262 (1972).
 282. Matsumoto H., Take J. I., Yoneda Y., J. Catal., **11**, 211 (1968).
 283. Haensel V., Adv. Catal., **3**, 179 (1951).
 284. Vogt H. H., "Catalysis", Emmett P. H., Ed., Vol. VI, Reinhold, New York, 1958.
 285. Pansing W. F., J. Phys. Chem., **69**, 392 (1965).
 286. Kerr G. T., Proc. Inter. Conf. Molecular Sieves, 3rd, Zurich, Leuven Univ. Press, 1973, p. 38.
 287. Bolton A. P., Lanewala M. A., J. Catal., **18**, 1 (1970).
 288. Schulz H. F., Weitkamp J. H., Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Devel., **11**, 46 (1972).
 289. Schulz H., Weitkamp J., Preprints, Div. Petroleum Chem., Amer. Chem. Soc., **16** (1), A102 (1971).
 290. Schulz H., Weitkamp J., Preprints, Div. Petroleum Chem., Amer. Chem. Soc., **17** (4), G89 (1972).
 291. Schulz H., Weitkamp J., Eberth H., Proc. Inter. Congr. Catal., 5th, Miami Beach, ("Catalysis", J. W. Hightower, Ed., North-Holland Publ. Co., Amsterdam, 1973), Vol. 2, 1972, p. 1229.
 292. Poutsma M. L., Schaffer S. R., неопубликованные результаты.
 293. Kouwenhoven H. W., Adv. Chem. Ser., **121**, 529 (1973).
 294. Chen N. Y., Proc. Inter. Conf. Molecular Sieves, 3rd, Zurich, Leuven Univ. Press, 1973, p. 68.
 295. Hogeveen H., Rec. Trav. Chim., **89**, 74 (1970).
 296. Heylen C. F., Jacobs P. A., Adv. Chem. Ser., **121**, 490 (1973).
 297. Plank C. J., Rosinskii E. J., Chem. Eng. Progr., Symp. Series, **63**, 26 (1967).
 298. Weekman V. W., Jr., Nace D. M., Amer. Inst. Chem. Eng. J., **16**, 397 (1970); Weekman V. W., Jr., Ind. Eng. Chem., Process Design Devel., **8**, 385 (1969).
 299. Thomas C. L., Barmby D. S., J. Catal., **12**, 341 (1968).
 300. Leathard D. A., Purnell J. H., Ann. Rev. Phys. Chem., **21**, 197 (1970); Kossiakoff A., Rice F. O., J. Amer. Chem. Soc., **65**, 590 (1943).
 301. Дудзик З., Цветанович Р. Дж., Основы предвидения каталитического действия, т. 2, М., Наука, 1970, стр. 177.
 302. Munter H. J., J. Colloid Interface Sci., **41**, 378 (1972).
 303. Miale J. N., Weisz P. B., J. Catal., **20**, 288 (1971).
 304. Lang W. H., Mikovsky R. J., Silvestri A. J., J. Catal., **20**, 293 (1971).
 305. Mikovsky R. J., Silvestri A. J., Dempsey E., Olson D. H., J. Catal., **22**, 371 (1971).
 306. Silvestri A. J., Smith R. L., J. Catal., **29**, 316 (1973).

РЕАКЦИИ НА ЦЕОЛИТАХ С УЧАСТИЕМ МОЛЕКУЛ, СОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОАТОМЫ

М. Л. Пуцма

Corporate Research Laboratory, Union Carbide Corp., Tarrytown, N. Y. 10591

В предыдущей главе мы рассмотрели механизмы каталитических превращений углеводородов, а в данной главе остановимся на таких реакциях, где исходными соединениями, а иногда и продуктами являются органические молекулы, содержащие гетероатомы. Этот круг реакций исследован менее подробно, имеющиеся данные, как правило, недостаточно конкретны и носят скорее качественный характер, поэтому, рассматривая механизмы реакций этого типа, авторы обычно прибегают к сопоставлениям с соответствующими гомогенными каталитическими реакциями или с гетерогенными реакциями, протекающими не на цеолитах, а на других катализаторах.

До сих пор наиболее полным обзором реакций соединений с гетероатомами на цеолитах остается обзор Венуто и Ландиса [1], опубликованный в 1968 г. В нем собрано большое число литературных данных, а также результаты оригинальных исследований, проведенных исследовательской группой Mobil Corp. Реакции органических соединений, содержащих гетероатомы, рассматриваются также в работах Венуто [2, 3], Лича [4], Миначева и сотр. [5–7]. Мы не будем подробно обсуждать всю литературу по этому вопросу, а ограничимся лишь теми данными, которые можно использовать для выяснения механизмов реакций.

Сначала мы обсудим результаты работ, выполненных на цеолитах в ионообменной или водородной форме, а затем результаты работ, проведенных на цеолитах, содержащих катионы переходных металлов. Кроме того, все эти работы классифицированы в соответствии с основными типами органических реакций, поскольку, как уже отмечалось, описать ту или иную реакцию конкретным механизмом достаточно надежно — трудно. Подобный же способ изложения использовали Венуто и Ландис [1].

Прежде чем приступить к рассмотрению отдельных типов органических реакций, следует сделать ряд общих замечаний. Во-первых, известно, что каталитические превращения углеводородов часто лимитируются не столько химическими реакциями на каталитически активных центрах, сколько процессами адсорбции и диффузии. Подобные процессы должны еще заметнее проявляться в тех случаях, когда исходные соединения, а иногда и продукты представляют собой более полярные или более легко поляризуемые молекулы,

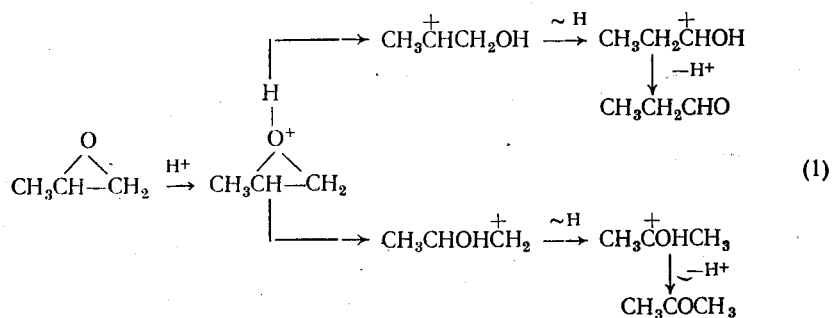
чем углеводороды, и поэтому прочнее адсорбируются на поверхности катализатора. Во-вторых, исследование реакций с участием углеводородов показало, что одни добавки, например вода или галогеноводороды, обладают промотирующим, а другие, в частности азотистые основания, — ингибирующим действием. Эти наблюдения соответствуют представлениям о кислотной природе активных центров. В данной главе мы будем сталкиваться с примерами, когда именно такие промоторы или ингибиторы выступают в качестве реагентов и продуктов. Следует поэтому учитывать, что эти соединения при взаимодействии с цеолитами могут оказывать определенное влияние на состав активных центров. В-третьих, многие молекулы, содержащие гетероатомы, способны значительно быстрее, чем их углеводородные аналоги, вступать в каталитические реакции на цеолитах и значительная часть этих реакций может протекать на внешней поверхности кристаллитов цеолитов, тогда как превращения углеводородов происходят в основном во внутрикристаллическом пространстве. И наконец, следует отметить, что активность ряда катализаторов в реакциях молекул, содержащих гетероатомы, уменьшается во времени из-за отложений в порах цеолитов побочных продуктов конденсации крупных органических молекул. Естественно, что быстрая дезактивация ограничивает практическое применение цеолитов как катализаторов таких реакций.

Каталитические реакции на цеолитах, содержащих протоны или катионы непереходных металлов

Перегрушировки, катализируемые кислотами. Многие катализируемые кислотами перегруппировки протекают в три стадии: вначале происходит протонирование субстрата с образованием катиона, затем внутримолекулярная перегруппировка в более стабильный катион и, наконец, отрыв протона и образование продукта, изомерного исходному соединению. Некоторые перегруппировки органических соединений, происходящие под действием кислот и не требующие присутствия других реагентов, вероятно, в такой же последовательности осуществляются и на цеолитах, содержащих кислотные центры.

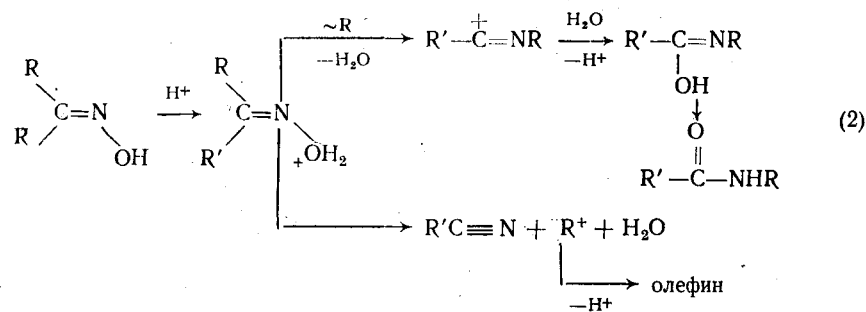
На многих цеолитах можно изомеризовать эпоксиды до соответствующих карбонильных соединений [1]. В частности, по данным Иманака и сотр. [8], скорости изомеризации окиси пропилена на цеолитах при 100°С уменьшаются в ряду: $\text{HY} \sim \text{CaX} \gg \text{NY}$, предварительно дезактивированный пиридином, $> \text{NaY}$. Основным продуктом этой реакции является пропионовый альдегид, кроме того, обнаружены небольшое количество ацетона и следы аллиловых спиртов. Более кислые катализаторы более активны, но менее селективны в отношении образования альдегида. По аналогии с реакциями в растворе общий механизм превращения можно представить урав-

нением (1), в котором перенос гидрид-иона сопровождается раскрытием цикла. Факторы, влияющие на направление раскрытия цикла, однако, пока не установлены.

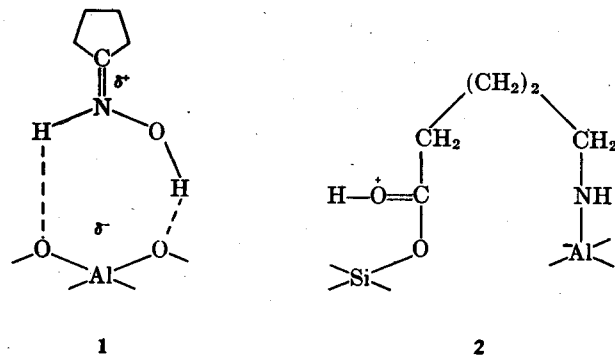


В обзоре Венуто и Ландиса [1] описано превращение фенилацетата на цеолите РЗЭ-Х при 100–200°С в смесь *o*- и *n*-ацетофенолов. Эту реакцию можно считать аналогом перегруппировки Фриса [9], хотя в присутствии цеолита выходы были значительно меньше.

Ландис и Венуто [10] описали превращение оксимов ацетона, ацетофенона и циклогексанона до соответственно *N*-метилацетамида, ацетанилида (со следами *N*-метилбензамида) и ϵ -капролактама в присутствии ряда цеолитов с различной кислотностью. Оптимальные выходы в этой реакции, которую можно считать гетерогенным аналогом перегруппировки Бекмана [11], были получены при 250–350°С в присутствии цеолита НУ при атмосферном давлении в неполярном растворителе типа бензола и с нейтральным газом-носителем, например азотом. Использование более полярного растворителя — уксусной кислоты — привело к ингибированию этой каталитической перегруппировки, хотя скорость аналогичной гомогенной жидкофазной реакции в уксусной кислоте увеличивалась. Причиной такого различия может быть конкурентная адсорбция на активных центрах. Основным побочным продуктом превращения оксима циклогексанона в этих условиях является нециклический 5-цианпентен-1. Исходя из аналогии с обычными гомогенными перегруппировками в кислой среде [11], Ландис и Венуто предложили такой механизм реакции, в котором основными конкурирующими стадиями являются миграция *анти*-алкильной группы к электронодефицитному центру — атому азота в протонированном оксиме — и β -расщепление того же промежуточного соединения. Подробное ИК-спектроскопическое изучение взаимодействия оксимов циклопентанона (и циклогексанона) с цеолитами опубликовано Батлером и Полсом [12]. При адсорбции на НУ при 25°С оксим, вероятно, сначала подвергается протонированию по атому азота путем взаимодействия с ОН-группами высокочастотного типа, а затем образует с поверхностью водородные связи (1). После нагревания образца при 120°С в спектре проявля-



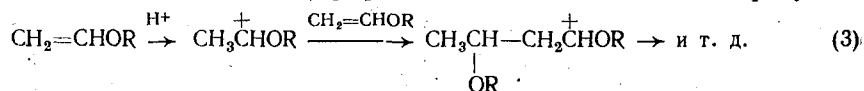
ются те же полосы, которые наблюдаются в спектре адсорбированного пиперидона-2 — продукта реакции, и авторы считают, что пиперидон-2, адсорбируясь на цеолите, образует протонированную нециклическую структуру (2). Однако для того, чтобы продукт перегруппировки десорбировался, а полоса поглощения ОН-групп восстановилась, потребовалось нагреть образец до 350°С. Поэтому относительно высокие температуры (250–350°С), которые, по данным Ландиса и Венуто [10], необходимы для достижения значительных превращений оксимов, связаны с тем, что скорости исследованных реакций определяются десорбцией продуктов, а не скоростью перегруппировок химических соединений. Выявленную закономерность, вероятно, можно распространить и на другие превращения с участием сильнополярных молекул. Быстрое снижение активности катализатора во



времени [1, 10], очевидно, объясняется развитием вторичных реакций конденсации, скорости которых соизмеримы со скоростями десорбции продуктов.

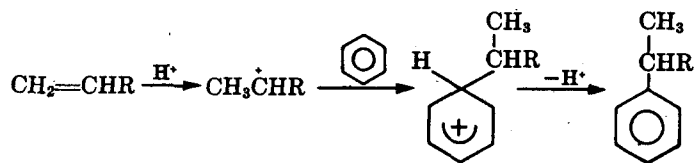
Фенилгидразоны ацетона и циклогексанона в присутствии цеолитов РЗЭ-Х и СаХ при 150°С образуют с выходом 50–70% 2-метиллиндол и тетрагидрокарбазол соответственно [1]. Эти реакции, проведенные в гомогенных условиях, а не в присутствии кислотных гетерогенных катализаторов, известны под названием синтеза индола по Фишеру [13].

Полимеризация. Конденсацию олефинов на кислотных центрах мы рассмотрели в гл. 8, где особенно подчеркивали ее роль в дезактивации катализаторов. В реакции такого типа протонирование исходного соединения приводит к образованию иона карбония, который, взаимодействуя с непротонированной молекулой субстрата, дает новый карбониевый ион. В работе Баррера и Оя [14] описано взаимодействие Н-морденита, вакуумированного при 360°С, с парами *n*-бутилвинилового эфира при 22–50°С. В этих условиях на поверхности, а отчасти и в объеме кристаллитов цеолита, образуются низкомолекулярные полимеры, молекулы которых состоят приблизительно из 10 мономерных звеньев. Скорость полимеризации возрастает, если на мордените предварительно адсорбируют небольшое количество воды (из расчета одна молекула H₂O на один брэнстедовский центр). Для объяснения этих явлений был предложен механизм катионной полимеризации [реакция (3)], включающий стадию образования вторичных карбониевых ионов, стабилизированных α-алкоксигруппой. Однако, судя по кинетике процесса и, в частности, по наличию прямолинейного участка на графике зависимости количества продуктов



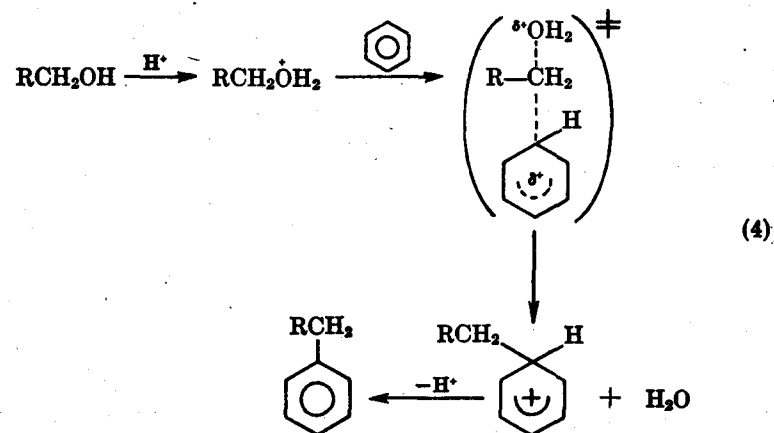
полимеризации от величины $t^{1/2}$ (где t — время), скорость образования полимера лимитируется скоростью диффузии молекул мономера к активным центрам цеолита через слой полимеризованного вещества. Соотношение вкладов внешней поверхности кристаллитов и внутрикристаллического пространства в каталитической реакции такого типа оценить нельзя.

Алкилирование ароматических соединений. Алкилирование ароматических соединений в присутствии кислотных катализаторов начинается путем нуклеофильной атаки ароматического кольца ионом карбония, который образуется из олефина. Известно, что на цеолитах можно проводить каталитическое алкилирование не только олефинов или ароматических углеводородов, но и соединений, содержащих гетероатомы.

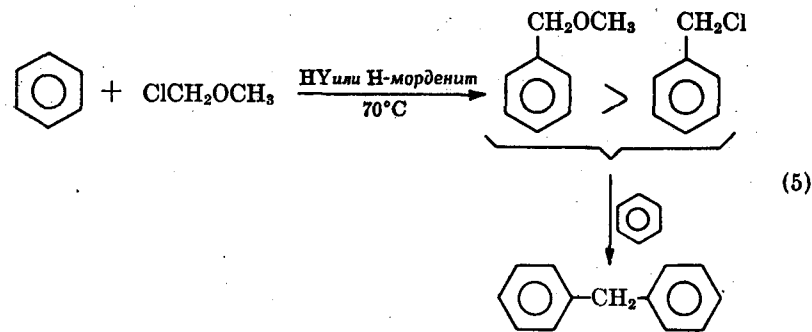


Алкилирование бензола простыми спиртами на цеолите СаУ при 250–325°С впервые было описано Миначевым и сотр. [5]. Основным продуктом *n*-пропанола является разветвленный изомер — изопропилбензол, что соответствует обычным представлениям о химии карбониевых ионов, поскольку первичные катионы менее стабильны, чем

вторичные. Однако Венуто и Ландису [1] удалось, проводя алкилирование первичных спиртов, получить значительные количества *n*-алкилароматических соединений, и они допускают возможность прямой атаки бензола протонированной молекулой спирта по механизму S_N2 [реакция (4)] и последующих перегруппировок образующегося на этой стадии иона карбония. Ниже мы остановимся на реакции с участием метанола, где механизм S_N2 наиболее вероятен [реакция (5)].



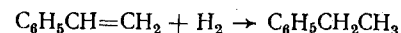
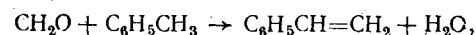
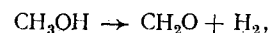
Побочным продуктом алкилирования бензола спиртами является вода, которая способна изменить кислотность исходного цеолита. Алкилирующими агентами могут быть алкилгалогениды или эфиры. В обзоре Венуто и Ландиса [1] описан особый случай, когда бензол алкилируется хлорметиловым эфиром муравьиной кислоты [реакция (5)]. Возможность образования карбониевых ионов из спиртов и алкилгалогенидов, а также алкилирование карбонильными соединениями обсуждаются далее.



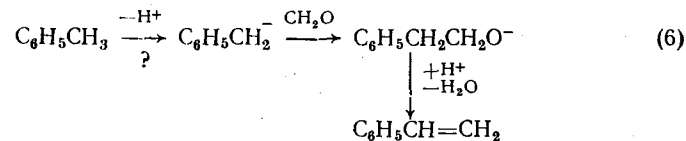
Венуто и сотр. [1, 15, 16] изучали алкилирование олефинами замещенных бензолов (например, фенола и анизола), а также гетероциклических соединений (тиофена, пиррола). При алкилировании фенола были получены необычные результаты. Оказалось, что алкилирование фенола этиленом идет в более жестких условиях (~200°С), чем алкилирование бензола (~120°С), хотя фенол более чувствителен к нуклеофильной атаке. Кроме того, было установлено, что присутствие фенола подавляет алкилирование бензола. Венуто и Вью [17] считают, что такое обращение реакционной способности бензола и фенола на цеолите NH₄Y, активированном в токе кислорода при 550°С, объясняется сильной адсорбцией фенола на катализаторе, которая уменьшает доступность активных центров для слабоадсорбируемых молекул этилена. Таким образом, адсорбированный этил-катион вступает в реакцию в соответствии с механизмом Ридила, т. е. взаимодействует с молекулой ароматического соединения, находящейся в свободном, а не в адсорбированном состоянии.

Яшима и сотр. [18, 19] опубликовали исследование алкилирования толуола метанолом на различных формах цеолита Y, в котором основное внимание уделено выбору оптимальных условий для повышения селективности образования *n*-ксилола. Алкилирование проводили при 225°С при соотношении толуола и метанола 2:1 в присутствии цеолитов Y со степенью обмена 70–80%, прогретых при 300°С (NH₄Y был прогрет при 500°С). Результаты опытов показали, что активность катионных форм цеолитов убывает в ряду: La > Ce > H > Ni > Co > Mn > Cd > Ca > Mg > Sr > Li > Na. В такой же последовательности убывает и активность цеолитов в реакциях, протекающих на кислотных центрах. Следовательно, наиболее вероятным алкилирующим агентом является CH₃OH⁺. Однако селективность в отношении образования отдельных изомеров и, в частности, соотношение *n*- и *o*-изомеров зависят от изменений в типе цеолита и продолжительности реакции. На наиболее активных катализаторах вначале наблюдается образование *n*-ксилола, а на менее активных цеолитах *o*-ксилола, причем в последнем случае соотношение *n*- и *o*-изомеров возрастает по мере увеличения продолжительности реакции. Возможно, что эти эффекты определяются воздействием воды, которая является побочным продуктом. Для цеолита NH₄Y было обнаружено, что при увеличении температуры прогрева цеолитов соотношение этих изомеров меняется таким же образом, как и общая брэнстедовская кислотность. Аналогично этому с увеличением степени ионного обмена возрастает и соотношение изомеров, и общая активность цеолита. Следовательно, в отличие от *орто*-изомера образование *пара*-изомера сильно зависит от общей брэнстедовской кислотности. Причины такой зависимости Яшима и соавторы не приводят. При значительно более высоких температурах (425°С) реакция протекает и на цеолитах Y, содержащих щелочные обменные катионы. Продуктом алкилирования на LiY

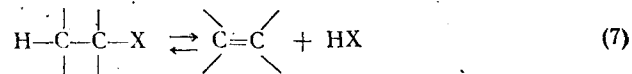
являются ксилолы, а на цеолитах с другими щелочными катионами при взаимодействии толуола с метанолом образуются смеси стирола и этилбензола. Еще лучшие результаты получаются при алкилировании толуола формальдегидом. Исследование зависимости активности катализаторов от длительности проведения реакции показало, что в течение короткого индукционного периода выделяются главным образом диметилловый эфир, окись углерода, двуокись углерода и водород, а затем происходит образование основных продуктов алкилирования [20, 21]. Обнаружено также, что алкилирование по боковой цепи протомтируется добавками анилина, а алкилирование по кольцу — хлористым водородом. Вероятно, в этих реакциях прежде всего происходит дегидрирование метанола до формальдегида, который, взаимодействуя с толуолом, дает первичный продукт алкилирования — стирол, а каталитическая активность связана с основными, а не с кислотными центрами.



Такие же особенности были отмечены и для превращений α- и β-метилнафталинов при 400–450°С на цеолитах KX и RbX, причем Rb-форма была более активной [22]. Продукты реакции, как и в работе [20], представлены главным образом соответствующими этилнафталинами с очень небольшой примесью винилнафталинов. Наряду с основными продуктами алкилирования обнаружены диметилловый эфир, окись углерода и водород. Если рассмотренные реакции алкилирования действительно проходят через стадию образования формальдегида, то механизм их может быть тем же самым, что и в реакции конденсации карбонильных соединений, о которых речь пойдет ниже. Однако определенно решить этот вопрос трудно, поскольку не известно, каким образом активируется связь C—H в бензильной группе. Возможно, что эти реакции представляют собой редкие примеры превращений на цеолитах через карбанион.



Реакции β-элиминирования. Цеолиты могут использоваться как катализаторы в обратимых реакциях присоединения — отщепления, схематически изображенных уравнением (7), где X — OH, OCOR, SH или галоген. Как показывают данные по температурной зависимости



констант равновесия этих реакций, полученные для молекул различных классов (табл. 9-1), положение равновесия, как правило, зависит от температуры. Большая часть соответствующих исследова-

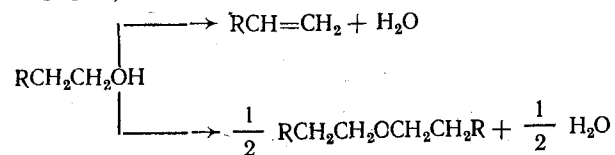
Таблица 9-1

Константы равновесия реакций присоединения — отщепления при 300—600 К для органических соединений различной структуры

Реакция	lg K _p			
	300 К	400 К	500 К	600 К
$C_2H_5OH \rightleftharpoons C_2H_4 + H_2O$	-1,32	0,67	1,89	2,70
<i>изо</i> - $C_3H_7OH \rightleftharpoons C_3H_6 + H_2O$	-1,30	0,94	2,30	3,19
<i>трет</i> - $C_4H_9OH \rightleftharpoons iso-C_4H_8 + H_2O$	-3,52	-0,59	1,17	2,35
$C_2H_5OCOC_2H_5 \rightleftharpoons C_2H_4 + CH_3CO_2H$	-3,24	-0,62	0,95	1,99
$C_2H_5Cl \rightleftharpoons C_2H_4 + HCl$	-5,68	-2,54	-0,63	0,63
<i>трет</i> - $C_4H_9Cl \rightleftharpoons iso-C_4H_8 + HCl$	-4,63	-1,40	0,53	1,81
$C_2H_5Br \rightleftharpoons C_2H_4 + HBr$	-7,13	-3,63	-1,51	-0,11
$C_2H_5SH \rightleftharpoons C_2H_4 + H_2S$	-6,88	-3,46	-1,41	-0,05

ний на цеолитах проведена при достаточно высоких температурах, которые благоприятствуют элиминированию, а не присоединению. Однако для каждого конкретного соединения, особенно для галогенпроизводных, вопрос о том, зависит ли степень превращения от кинетических или термодинамических факторов, необходимо рассматривать отдельно.

Сводка первых работ по дегидратации спиртов до олефинов, сопровождающейся образованием небольшого количества побочных продуктов — эфиров, содержится в обзоре Венуто и Ландиса [1].



В тех исследованиях, где сопоставляются результаты, полученные для различных катионных форм цеолита, выявлены ряды активности, похожие на те, которые ранее приводились для аналогичных цеолитов в реакциях углеводородов, протекающих по карбониевоионному механизму. Например, по активности в дегидратации этанола при 310°С [23] катионные формы цеолита X, морденита и цеолита A располагаются в такой последовательности: Ca > Na > Li ~ Mg > K ~ Ba, Mg > Ba > Ca > Na > Li > K и Mg > Ca > Li > Na > K. Активность K-формы цеолитов ничтожно мала. Различный порядок расположения

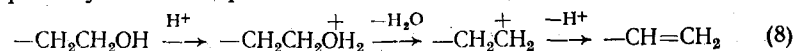
катионов для цеолитов разных типов может быть обусловлен неодинаковой степенью обмена. При сравнении цеолитов различных типов, содержащих одни и те же катионы, выяснилось, что образцы цеолита A по активности несколько превосходят цеолиты X [24] и мордениты. Активность цеолитов в дегидратации пентанола-1 при 200—300°С [25] снижается в следующем ряду: NY > ZnY > MgY > ZnX > MgX > NaY > NaX; такой же порядок активности обнаружен для скоростей миграции двойной связи в продуктах этой реакции — пентенах. С увеличением степени обмена на катионы Zn²⁺ и Mg²⁺ активность возрастает. По активности в дегидратации пропанола-2 при 200—300°С цеолиты располагаются в ряду: NX > NaX > CaA [26], хотя в более поздней работе [27] активность Na-формы связывают с наличием в цеолите примесей. В работе [28] приводится ряд активности LiX > NaX > KX > RbX, установленный при исследовании дегидратации *n*-бутилового спирта при 350°С. Для серии образцов NH₄Y, прогретых при 500°С, скорость дегидратации пропанола-2 при 310°С росла с увеличением глубины декатионирования [29]. Результаты, полученные на образцах NH₄Y, стабилизированных термпаровой обработкой, также указывают на важную роль кислотности цеолитов в разложении спиртов [30].

Парофазная дегидратация *трет*-бутилового спирта над CaX при ~175°С промотируется небольшими добавками воды [31—33]; примесь воды в спирте не оказывает дезактивирующего действия на катализатор при пропускании пропанола-2 над NX (около 225°С) [26], хотя в работе [34] приводятся несколько иные данные (см. ниже). Дегидратация пропанола-2 над NaX ускоряется в присутствии CO₂ [27], что объясняется взаимодействием двуокиси углерода со следами двузрядных катионов или с какими-то центрами, расположенными в дефектных местах кристаллической решетки.

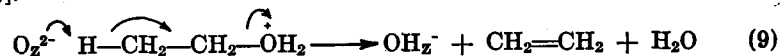
Авторы работы [35] первыми наблюдали молекулярно-ситовое действие цеолита в каталитической реакции. Они установили, что *n*-бутиловый спирт, т. е. соединение с линейной структурой, легко дегидратируется как на цеолитах CaX, так и на CaA, а разветвленный изомер бутанол-2 дегидратируется только на CaX. Выход эфира — побочного продукта дегидратации спиртов — был значительно больше на цеолите X, имеющем, как известно, более широкие поры. В крупных порах цеолита типа X одновременно могут располагаться две молекулы спирта, в результате чего становится возможным образование бимолекулярных переходных соединений, ведущих к эфирам [23, 24]. Реакция образования эфира при разложении метанола на H-мордените при 155°С не тормозится внутрикристаллическим массопереносом, однако уже при 205°С диффузионные затруднения становятся значительными [36]. Следовательно, дегидратация протекает главным образом во внутрикристаллическом пространстве морденита. Результаты исследования жидкофазной каталитической дегидратации *трет*-бутанола на H-мордените при 45—75° [34] привели к

выводу о том, что превращение спирта происходит в каналах морденита, поскольку предварительная адсорбция *n*-гептана на цеолите или добавление воды в исходный спирт приводит к замедлению диффузии.

Хотя кислотный характер каталитической дегидратации спиртов установлен довольно твердо, детальный механизм остается невыясненным. В частности, открытым остается вопрос, какой из механизмов — *E1* или *E2*, предложенных для реакций отщепления [37], лучше соответствует экспериментальным данным. Если предположить, что первый, то дегидратация должна начинаться с отщепления воды от протонированной молекулы спирта. После этого образуется адсорбированный ион карбония, а далее произойдут отрыв протона и присоединение его к кислороду цеолитного каркаса [реакция (8)]. Возможно, что подобное превращение сопровождается перегруппировкой промежуточного карбониевого иона.



Ион карбония может также образоваться в результате переноса ОН-группы молекулы спирта к льюисовскому центру или к многозарядному катиону, хотя эти центры под влиянием другого продукта реакции — воды — скорее всего превратятся соответственно в центры брэнстедовского типа или в катионы $\text{M}(\text{OH})_n^+$. Если принять механизм *E2*, то следует допустить, что центры основного характера атакуют связь $\beta\text{-C}-\text{H}$ в протонированной молекуле спирта. Одновременно происходит разрыв связи $\text{C}-\text{O}$ с образованием олефина, а промежуточный ион карбония при этом не образуется [реакция (9)].



Поскольку в гомогенных условиях дегидратация обычно протекает в кислой среде [37], а в цеолитах сильные основные центры отсутствуют, более вероятным представляется механизм *E1*, хотя однозначный вывод пока сделать трудно, так как данные о реакционной способности спиртов с различным строением малочисленны. На ряде катионных форм цеолита типа А с каталитической дегидратации спиртов уменьшается в ряду: *трет*-бутанол > *n*-бутанол > *втор*-бутанол [38].

Положение в этом ряду двух последних спиртов не согласуется со стабильностью соответствующих ионов карбония, а следовательно, и с механизмом *E1*; такие отклонения могут быть связаны с диффузионными эффектами, поскольку цеолит типа А является узкопористым.

Образование олефинов и уксусной кислоты при пропускании алкилацетатов над цеолитами [39–41] в отличие от мономолекулярного термического пиролиза сложных эфиров [42] является катали-

тическим процессом кислотного типа. Имаи и Андерсон [41] предложили двухцентровый механизм — бимолекулярное отщепление *E2* от протонированной молекулы эфира, однако более высокая по сравнению с *n*-бутилацетатом реакционная способность *втор*-бутилацетата лучше объясняется механизмом элиминирования *E1*.

Отщепление галогеноводородов от алкилгалогенидов, приводящее к олефинам, наблюдается в присутствии большого числа цеолитов; ранние работы по этому вопросу также рассмотрены в обзоре [1]. Изучая эту реакцию на примере этилхлоридов при 260°С, Венуто и сотр. [43] получили необычные данные о зависимости каталитической активности от типа цеолита. Так, например, выяснилось, что хинолин отравляет РЗЭ-Х, хотя в рассматриваемой реакции этот цеолит был лишь немного более активен, чем NaX, и в процессе реакции начальные активности обоих цеолитов быстро снижались. Изучение дезактивированных цеолитов показало, что в одних случаях потеря активности во времени связана с уменьшением кристалличности (NaX), в другом — со значительным отложением кокса (РЗЭ-Х, HY), а в третьем — с образованием новой фазы (AgCl из AgX). По относительной активности в присутствии цеолита РЗЭ-Х алкилгалогениды располагаются в ряд $\text{CH}_3\text{CCl}_3 > \text{CH}_3\text{CHCl}_2 > \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} > \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ в соответствии с механизмом *E1*, который предполагает образование карбониевого иона при разрыве связи $\text{C}-\text{Cl}$. Вероятно, в этих превращениях решающую роль играет хлористый водород, образующийся при взаимодействии органической молекулы с цеолитом, поскольку от присутствия HCl зависит характер промежуточного состояния и последующий разрыв связей.

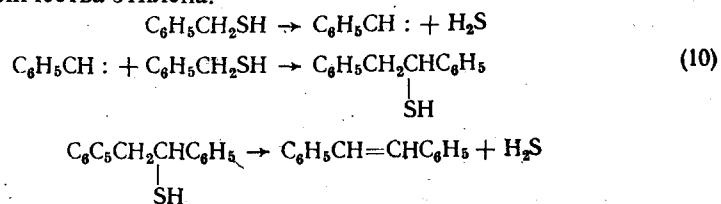
Реакции *трет*-бутилгалогенидов, протекающие при комнатной температуре над NaA, MgA и CaA [44], включают стадию отрыва галогеноводорода и происходят, очевидно, на внешней поверхности кристаллитов, а теломеризация продукта этой реакции — изобутена, в которой галогеноводород играет роль катализатора, протекает внутри кристаллитов.

Мошида и Ионеда [45] определили состав продуктов и скорости дегидрохлорирования 1,1,2-трихлорэтана при 300°С. Изменение катионного состава цеолитов X и Y при переходе от H^+ - к K^+ -формам оказывает слабое влияние. Относительные выходы *транс*-1,2-, *цис*-1,2- и 1,1-дихлорэтилена не укладывались в рамки корреляций, которые Мошида и Ионеда [46] ранее предложили для того, чтобы различать каталитическое дегидрохлорирование на твердых кислотах и на твердых основаниях. Кладниг и Ноллер [47] изучали реакции образования олефинов при превращении *втор*-бутилхлоридов на серии цеолитов X. Согласно полученным этими авторами данным, при переходе от катионов Na^+ к R^{3+} общая активность меняется меньше чем вдвое, а достигнутое превращение вторичного хлорида менее чем вдвое превышает превращение первичного хлорида. Начальными продуктами разложения бутилхлоридов являются неразветвленные

бутены; соотношение между этими олефинами близко к равновесному. Изобутен относится к вторичным продуктам реакции, его образование было обнаружено только на цеолитах с повышенной кислотностью. По мнению Кладнига и Ноллера, небольшое увеличение активности при изменении катионного состава цеолитов объясняется ростом напряженности электростатического поля катиона. В то же время известные корреляции показывают, что увеличение электростатического поля приводит к возрастанию величины E_a , следовательно, активность зависит от предэкспоненциального множителя, хотя характер этой зависимости неясен.

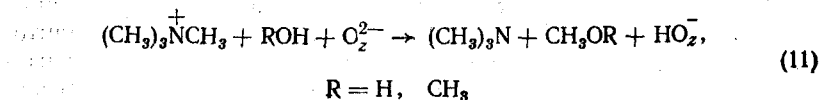
Таким образом, влияние природы реагента и типа цеолита при дегидрохлорировании проявляется значительно слабее, чем при гидратации. К тому же даже эти небольшие эффекты в значительной степени сглаживаются и искажаются под действием одновременно образующихся галогеноводородов. В результате бывает трудно решить вопрос, по какому механизму идет это превращение. Какой бы механизм мы ни взяли за основу, четко определить роль протонирования не удастся, так как алкилгалогениды отличаются значительно меньшей основностью, чем спирты. Роль цеолита скорее всего заключается не в непосредственном участии в реакции в качестве твердой кислоты, а в создании сильнополярной среды, которая благоприятствует образованию поляризованного переходного состояния. В обзоре [1] описан также протекающий на цеолитах распад меркаптанов до олефинов и сероводорода.

α -Элиминирование и родственные реакции. Соединения, в которых имеется легко ионизируемая, анионная, способная к отщеплению группа, но нет доступных атомов водорода в β -положении, могут подвергаться α -элиминированию. Так, Венуто и Ландис [48] показали, что на некоторых цеолитах бензилмеркаптаны при 250°С превращаются в *транс*-стильбен с селективностью 60–70%. Хотя на цеолитах эта реакция идет более активно и более селективно, чем на окиси алюминия с низкой удельной поверхностью, специфичность каталитического действия цеолитов не установлена, так как активны и Na^+ - и Ca^{2+} -формы цеолитов А и X. Постулированный механизм [реакция (10)] включает α -элиминирование сероводорода, промотируемое полярными группами на поверхности цеолитов, внедрение образующегося при этом фенилкарбена [49] по связи С–Н другой молекулы бензилмеркаптана и, наконец, β -элиминирование H_2S . В более жестких условиях из метилмеркаптана образовывались заметные количества этилена.

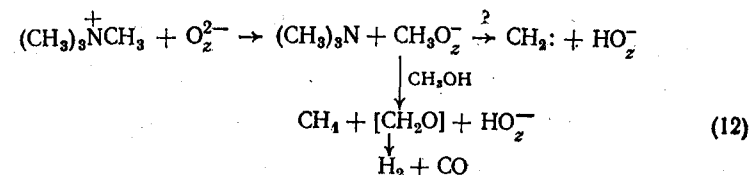


Разложение метанола на цеолитах R3Э-X и ZnX при 350°С [1] приводит к образованию не только диметилового эфира и воды, но и ряда олефинов C_2 – C_6 и парафинов; один из возможных механизмов превращения метилового спирта в углеводороды предусматривает образование на промежуточной стадии карбенов*. Получение двуокиси углерода при взаимодействии некоторых цеолитов с хлордифторметаном [50, 51] формально также можно рассматривать как α -элиминирование, однако истинный механизм реакции пока не выяснен.

Вю и сотр. [52] исследовали разложение обменных катионов метил-аммония, в частности тетраметиламмония, при нагревании цеолитов Y. Состав продуктов, образующихся при низких температурах (150–275°С), позволяет предположить, что процесс разложения идет в двух направлениях. Согласно одному из них [реакция (11)], в результате нуклеофильной атаки адсорбированной молекулы воды или образовавшегося метанола на метильную группу (механизм $S_{\text{N}}2$) образуются триметиламин и метанол или диметиловый эфир (обнаружены при газохроматографическом анализе), а также структурные гидроксильные группы в цеолите (наблюдались в ИК-спектре).

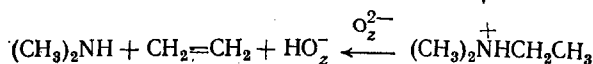
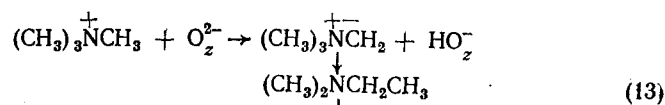


Второе направление [реакция (12)] — нуклеофильная атака кислорода каркаса на органический катион, в результате которой образуется триметиламин, а поверхность цеолита метоксильруется и в дальнейшем метокси-группы взаимодействуют с метанолом, давая метан, окись углерода и водород, т. е. газы, обнаруженные в продуктах разложения.

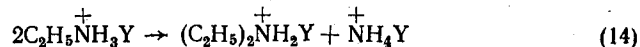


В работе [3] рассматривается также возможность образования карбена при разложении метокси-группы. Для разложения органических катионов при более высоких (275–400°С) температурах предложена схема, включающая образование илзда путем депротонирования метильной группы, перегруппировку Стивенса [53] и отщепление по Гоффману [37] с последующим выделением диметиламина и этиле-

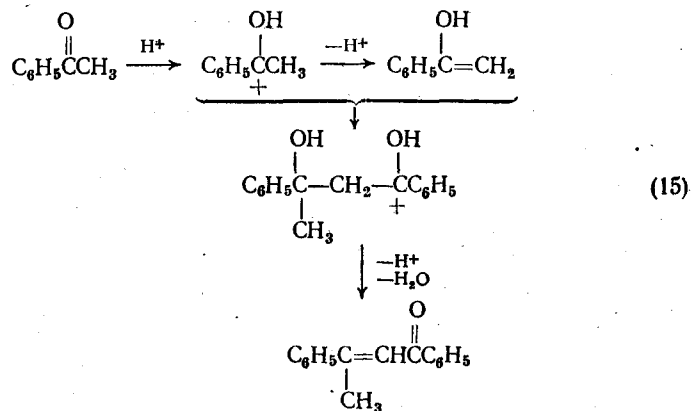
* В последнее время появилось много работ по исследованию механизма образования углеводородов при разложении метилового спирта на цеолитах. См., например, J. Catal., 53, 40 (1978), 47, 249 (1977); Chem. Techn., 6, 86 (1977). — Прим. перев.



на [реакция (13)]. Среди продуктов разложения обнаружены высшие олефины, образование которых можно представить путем обычных каталитических превращений этилена на кислотных центрах. Аналогичные схемы были предложены для термического разложения тетраметиламмониевого оффретита [54]. Термическая обработка моно- и ди- или триэтиламмониевых форм цеолита Y в присутствии остаточной адсорбированной воды при температуре выше 150°С [55] также дает этилен, вероятно образующийся в результате расщепления по Гоффману или трансалкилирования [реакция (14)].

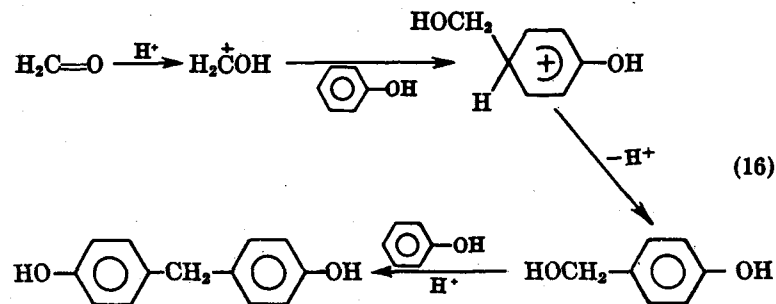


Реакция карбонильных соединений. Венуто и Ландис [56] описали жидкофазную альдольную конденсацию ацетофенона над цеолитом Y и морденитом в водородной форме при 150–200°С. Исходя из аналогии с гомогенной реакцией, они предложили весьма правдоподобный механизм, основанный на взаимодействии электроноакцепторного центра карбонильной группы со второй молекулой исходного ацетофенона в енольной форме [реакция (15)]. Описан и ряд других реакций карбонильных соединений, которые могут включать захват

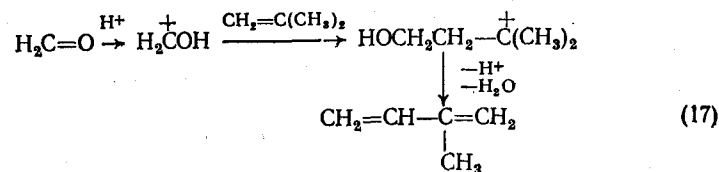


таких сопряженных кислот (α -оксикарбониевые ионы) или сильнополяризованных карбонильных групп ненасыщенными нуклеофильными реагентами [2]. Примером такой реакции служит конденсация

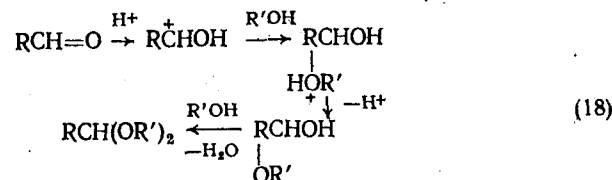
формальдегида с метилацетатом на цеолите HY при 300–375°С до метилакрилата [1], которая формально аналогична альдольной конденсации. В присутствии большого избытка ароматических соединений происходит алкилирование с образованием *бис*-арилалканов [56]. Так, например, жидкофазное алкилирование формальдегида и фенола при 182°С дает смесь 2,2'-, 2,4'- и 4,4'-диоксидифенилметанов [реакция (16)]. Активность катализаторов в этой реакции умень-



шается в такой последовательности: HY > P3Э-Y > H-морденит > P3Э-X > CaX. В присутствии изобутилена формальдегид на H-мордените при 300°С образует изопрен [1]; вероятно, это превращение можно изобразить схемой [реакция (17)], которая применяется для

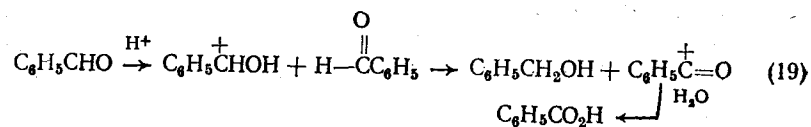


описания гомогенной реакции Принса [58]. Альдегиды в присутствии кислотных форм цеолитов и избытка спирта медленно превращаются в соответствующие кетали [реакция (18)]. Роль цеолита как катализатора этой реакции, возможно, связана с его способностью адсорбировать выделяющуюся в ходе реакции воду и, таким образом, подавлять взаимодействие воды с продуктами реакции. Аналогичным образом для превращения бензальдегида в бензиловый спирт и бензойную кислоту в присутствии цеолитов при 300°С [1, 2] предложен



механизм реакции Канниццаро, включающий гидридный перенос и нуклеофильную атаку гидрид-ионом [реакция (19)]. Следует, однако,

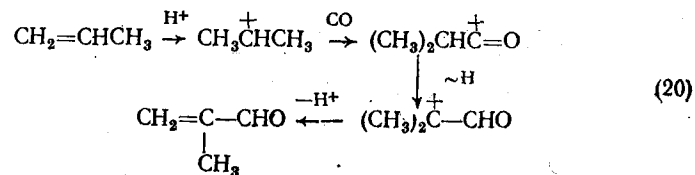
отметить, что высокую активность цеолита NaX таким механизмом объяснить все-таки трудно.



Опубликованы данные о конденсации карбонильных соединений с аммиаком на цеолитах. Так, при взаимодействии ацетальдегида и аммиака при 300–400°C получены α- и γ-пиколины, причем NaX более активен, чем H-морденит [1]. Согласно данным работы [60], продуктом взаимодействия бензальдегида и аммиака при 400–495°C был бензонитрил, каталитическая активность цеолитов уменьшалась в ряду: CoY ~ NaY > CrY ~ MgY ~ ZnY > CuY ~ MnY. Хотя последовательность отдельных стадий в этой реакции не установлена, можно предположить, что первой стадией является нуклеофильная атака аммиака на карбонильную группу. Однако роль цеолита здесь не ясна. Поскольку воздействие его кислотных центров в присутствии такого основания, как аммиак, не должно быть значительным, цеолит в каталитическом превращении, очевидно, либо стабилизирует полярность промежуточного состояния, либо облегчает процессы переноса протона.

Миначев, Исаков и Усачев [61] обнаружили, что на цеолитах типа Y при 200°C протекает конденсация n-масляного альдегида до 2-этилгексаналя-2. Порядок активности катализаторов (KY > NaY > HY) указывает на то, что в реакции участвуют основные центры. Известно, что в гомогенных условиях альдольная конденсация и другие реакции конденсации карбонильных соединений действительно более легко протекают под действием оснований, чем кислот, однако данных о соответствующих превращениях, происходящих в присутствии цеолитов, пока еще очень мало.

Обработка пропилена окисью углерода и водородом при 25–150°C позволила получить с небольшим выходом метакролеин, а также теломеры пропилена; каталитическая активность уменьшалась в ряду H-морденит > P3Э-X > HY ≫ NaX [1]. Предложенная схема изображена реакцией (20).

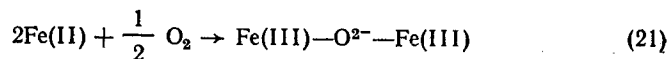


Реакции на цеолитах, содержащих обменные катионы переходных элементов

Окисление. Гомогенное окисление молекулярным кислородом обычно протекает по свободнорадикальному цепному механизму [62]. Ряд примеров показывает, что в присутствии цеолитов такие процессы проходят несколько по-иному. Агудо, Бедкок и Стоун [63] исследовали каталитический процесс полного окисления изомерных гексанов на цеолитах X при 200–350°C в циркуляционной установке при непрерывном удалении воды. По активности катализаторы располагаются в ряд NaX > MnX > CaX. Возможно, что участие цеолитов превращает стадию гомолитического инициирования свободнорадикального цепного окисления в гетерогенную реакцию, а дальнейшее развитие процесса протекает так же, как в гомогенных условиях. Ван Сикл и Прест [64] изучали взаимодействие с кислородом при 25–90°C более легко окисляемых олефинов (бутена-1, бутена-2 и циклопентена), которые предварительно были адсорбированы на цеолитах NaX и CaA, активированных при сравнительно низкой температуре (210°C). Образующуюся сложную смесь продуктов можно было выделить из цеолитов только при экстрагировании влажным эфиром. Этот пример показывает, с какими трудностями связаны попытки использовать цеолиты для получения при комнатных температурах продуктов более полярных, чем исходные соединения. Проанализировав полученные продукты, авторы пришли к выводу, что при переходе от гомогенного окисления этих олефинов к каталитическому окислению на цеолитах происходит предпочтительный (по отношению к аллильным связям C–H) разрыв двойных связей.

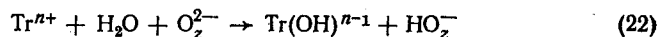
Две только что рассмотренные работы отличаются от всех других аналогичных исследований, поскольку обычно окисление проводят на цеолитах, содержащих катионы переходных металлов, и каталитическая активность, как правило, сравнивается не с данными, полученными в условиях гомогенного окисления в отсутствие или в присутствии ионов переходных металлов [65], а с результатами гетерогенного окисления на окислах переходных металлов [66]. Можно заранее ожидать, что различие в структуре чистых окислов переходных металлов и цеолитов, содержащих обменные катионы переходных элементов, приведет и к различию в активности этих катализаторов. Если сравнить состояние катионов в окислах и цеолитах, то можно предположить, что в цеолитах катионы более изолированы друг от друга и могут находиться в необычном для окислов координационном окружении [67]. Кроме того, в решетках окислов кислород связан значительно слабее, чем в каркасах цеолитов. Известно даже, что в каталитических реакциях на окислах отрыв кислорода является одной из стадий образования продукта [66], тогда как, например, обмен кислорода с каркасом цеолитов NaX, NaY, CuY и AgY протекает только при температурах выше

600°С [68]. В то же время доказано, что на цеолитах, содержащих катионы переходных металлов, существуют различные формы хемосорбированного кислорода. Так, с помощью метода ЭПР было обнаружено присутствие на некоторых цеолитах перекисного иона O_2^- [69]. Использование мёсбауэровской спектроскопии при исследовании обратимой адсорбции кислорода на Fe(II)-формах цеолита Y [70] и морденита [71] позволило предположить, что в этих цеолитах образуются катионные пары Fe(III), связанные мостиковым кислородом [реакция (21)]. Такие же мостиковые связи могут образовываться и в цеолитах Cu(I)Y и Cr(II)Y [72].



Однако есть основания полагать, что в отсутствие кислорода легко окисляемые молекулы могут восстанавливать катионы в цеолитах. Так, Cu(II) в цеолите Y восстанавливается до Cu(I) под действием окиси углерода при 500°С и до металлической меди под действием водорода при той же температуре [73]. Однако, несмотря на такие доказательства, полученные спектроскопическими и химическими методами, детальный механизм окисления пока не известен, так как экспериментальных данных очень мало.

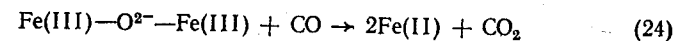
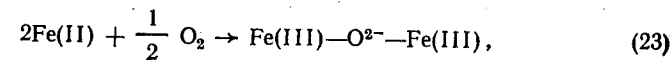
К сожалению, имеющиеся данные не всегда позволяют однозначно судить об окислительном состоянии катионов, вводимых в цеолиты ионным обменом, а также о возможных изменениях окислительного состояния при активации и в ходе каталитических реакций. Тем не менее пока можно считать, что катионы, введенные в цеолиты ионным обменом, вначале находятся в состояниях, устойчивых на воздухе, т. е. в виде Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pd^{2+} , Ag^+ и Pt^{2+} . Предполагаемые процессы гидролиза катионов [реакция (22)] во время активации цеолитов пока экспериментально не доказаны.



Рогинский и Альтшуллер и соавторы [74] изучали окисление водорода в избытке кислорода в импульсном реакторе на цеолитах Y, в которых примерно половина катионов натрия была замещена на катионы других металлов (для CuY степень обмена составляла 70%, а для CrY — 80%). Перед опытами катализаторы активировали термообработкой при 600°С, а перед каждым новым импульсом обрабатывали кислородом. По активности соответствующих катионных форм металлы располагаются в следующем ряду: $Ag > Cu \sim Fe > Cr \sim Ni \sim Co > Mn \sim Na$. Цеолит AgY проявляет каталитическую активность уже при 100°С, тогда как на MnY окисление происходит только при температурах выше 400°С. При окислении окиси углерода был выявлен такой ряд активности: $Ag \sim Co > Cu > Cr > Ni > Fe > Na > Mn$; при окислении этилена [74] активность снижалась в следующем порядке: $Cu > Cr > Ag \sim Fe > Co > Ni \sim Mn > Na$, а при окислении аммиака: $Cu > Cr >$

$> Ag > Fe \sim Co > Mn \sim Ni \sim Na$. Когда на полностью окисленные Cu- и Ag-формы цеолитов подавали новые импульсы водорода, аммиака, этилена и окиси углерода (для Ag-формы только водорода), окисление происходило даже в отсутствие кислорода. Каталитическую активность этих образцов авторы работы [74] связывают с существованием хемосорбированного кислорода, количество которого увеличивается с повышением температуры предварительной обработки в токе кислорода от 200 до 500°С. Такая же закономерность, хотя и не такая четкая, была отмечена для FeY и CrY, однако для MnY, CoY и NiY она не наблюдалась. Важная роль хемосорбированного кислорода в механизме окислительных процессов показана и в других работах, на которых мы остановимся ниже.

Изучая окисление CO на CuHY при температурах 300–450°С, Боресков и сотр. [75] установили, что активность цеолитов резко увеличивалась после введения более 5% Cu; кинетика реакции описывается уравнением первого порядка по окиси углерода и нулевого — по кислороду. В результате авторы работы [75] пришли к выводу, что активными центрами являются либо доступные катионы меди, расположенные в больших полостях, либо центры, содержащие больше одного катиона меди. Кубо и сотр. [72] опубликовали данные по окислению CO на ряде катализаторов, в том числе на цеолитах X и Y с низзарядными катионами. Образцы готовили ионным обменом в токе окиси углерода, а затем восстанавливали в водороде при 400°С. Однако и в таких условиях, в частности при отмывке образцов на воздухе, могло происходить частичное окисление катионов. Хемосорбция кислорода на Co(II)-, Mn(II)- и Ti(I)-формах была мала (< 0,1 атома кислорода на атом металла), низкой была и каталитическая активность этих цеолитов. Цеолиты в Fe(II)-Cu(I)-формах хемосорбировали до ~ 0,5 атома кислорода на атом металла. Эти же образцы проявляли наиболее высокую активность, причем цеолиты X оказались активнее, чем Y. Значительные количества кислорода хемосорбирует и Cr(II)-форма, но ее активность была низкой. На цеолитах, содержащих катионы Fe(II), реакция имеет первый порядок по CO и дробный по кислороду. Кубо и сотр. [72] предполагают, что окисление протекает в соответствии с механизмом Ридила и что этот процесс можно схематически представить реакциями (23) и (24).



Такой механизм предполагает, что специфической адсорбции CO не происходит, а активный центр содержит два иона металла, что согласуется с выводами Борескова и сотр. [75]. По мнению авторов работы [72], максимальной активностью отличаются катионы со средним значением окислительно-восстановительного потенциала, по-

сколькx катионы с высоким потенциалом, например Co(II) и Mn(II) , не способны эффективно адсорбировать кислород, а слишком легко окисляющиеся катионы, такие, как Cr(II) , хотя и адсорбируют кислород, но восстанавливаются окисью углерода. Очевидно, что у Fe(II) и Cu(I) значение потенциала оптимально для окисления окиси углерода. Конечно, та величина окислительно-восстановительного потенциала катиона, которая является оптимальной для окисления данной молекулы, может меняться при переходе к молекулам с иным окислительно-восстановительным потенциалом.

Среди других исследований окисления на цеолитах соединений с молекулами небольших размеров можно отметить работу Эддисона и соавторов, изучавших окисление сероводорода [76].

В опубликованных работах по окислению углеводородов на цеолитах с обменными катионами переходных элементов содержатся, как правило, данные по полному окислению, а селективное окисление, проводимое с целью получения определенных кислородсодержащих соединений, изучено мало. В уже рассмотренной работе Рогинского и сотр. [74] приводится ряд активности катионов ($\text{Cu} \sim \text{Cr} > \text{Ag} \sim \text{Fe} > \text{Co} > \text{Ni} \sim \text{Mn} > \text{Na}$), установленный для цеолитов Y при окислении этилена. Более подробное изучение окисления этилена кислородом в присутствии цеолита Cu(II) в импульсном реакторе показало [77], что на катализаторе, обработанном кислородом при 450°C , можно проводить окисление этилена при 340°C даже в отсутствие кислорода и что количество лабильного кислорода в цеолите и каталитическая активность цеолита увеличиваются с ростом степени обмена. Таким образом, процессы каталитического окисления и хемосорбции кислорода взаимозависимы. При более низких температурах ($150\text{--}250^\circ\text{C}$), когда окисления не происходит, была обнаружена активированная адсорбция этилена на катализаторе, предварительно обработанном кислородом. Еще более прочно адсорбирует этилен катализатор, с поверхности которого предварительно удалили кислород. Объясняют это следующим: на поверхности, свободной от кислорода, этилен взаимодействует с ионами меди (состояние меди не указывается), а на покрытой кислородом поверхности — с группировками, в состав которых входят ион меди и хемосорбированный кислород. Близкие результаты были получены и при окислении окиси углерода [77]. Поэтому можно отметить, что в целом выводы советских [77] и японских [72] исследователей согласуются. Правда, Кубо и сотр. [72] вводили в цеолиты однозарядные катионы меди, а Альтшуллер и сотр. [77] — двузарядные, поэтому не ясно, соответствует ли предложенный Кубо активный центр $\text{Cu(II)O}^{2-} - \text{Cu(II)}$ подвижной активной форме кислорода, приведенной в работе Альтшуллера. Выяснение этого вопроса требует более детального знания окислительно-восстановительных свойств медных форм цеолитов.

Скалкина и соавторы [78] изучали реакцию глубокого окисления пропилена при 420°C на железосодержащих формах цеолитов, получен-

ных из цеолитов NaA, CaA, NaX, CaX и NaY. Эту реакцию можно отнести к реакциям свободнорадикального типа. Введение катионов Fe(III) либо приводило к небольшому увеличению активности, либо, как в случае цеолитов A, на активность не влияло. При добавлении в смесь аммиака наблюдалось образование небольших количеств акрилонитрила [79].

В опубликованной несколько ранее работе Мошида и сотр. [80] приведены данные по окислению пропилена на цеолите Cu(II) в избытке кислорода при 350°C . Кроме двуокиси углерода и воды — основных продуктов реакции, были обнаружены небольшие количества формальдегида, акролеина и ацетальдегида. На цеолите Cu(II)Y пропилен окислялся в 10 раз быстрее, чем на катализаторе CuO на силикагеле, хотя скорости окисления этилена на обоих катализаторах были сравнимы. После того как в реакционную смесь добавили водяной пар в соотношении $\text{C}_3\text{H}_6 : \text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} \sim 1 : 1,5 - 2 : 1,5 - 2,5$, селективность по акролеину увеличилась, хотя основными продуктами были продукты глубокого окисления [81]. В другой работе этой же группы авторов [82] отмечается, что когда содержание водяного пара было увеличено до соотношения $\text{C}_3\text{H}_6 : \text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1 : 20$, среди продуктов, помимо акролеина, были обнаружены небольшие количества изопропилового спирта, ацетальдегида и ацетона. При температурах ниже 200°C наряду с CO_2 основным продуктом реакции является изопропанол. Максимальный выход ацетальдегида наблюдается при 250°C , а максимальный выход ацетона — при температуре выше 500°C . Для того чтобы получить продукты с одинаковым содержанием акролеина и двуокиси углерода, пришлось увеличить соотношение пропилена и кислорода до 7, а реакцию проводить при 350°C [83]. Этот результат показывает, что окисление C_3H_6 протекает через промежуточную стадию образования кислородсодержащих соединений, которые взаимодействуют с кислородом значительно быстрее, чем пропилен. Активность цеолитов Y в окислении пропилена и этилена при 350°C , как считает Мошида [83], снижается в следующем ряду: $\text{PdY} \sim \text{PtY} > \text{CuY} > \text{TiY} > \text{AgY} > \text{MnY} > \text{NiY} > \text{CoY} > \text{ZnY} > \text{VY} > \text{CrY} > \text{NaY}$; при этом предполагается, что все указанные металлы присутствуют в цеолитах в виде обменных катионов. Такая последовательность хорошо коррелирует со способностью этих ионов образовывать с олефинами π -комплексы. Кинетические зависимости, описанные в этих работах, можно объяснить, допуская, что олефин в соответствии с механизмом Ридила взаимодействует с диссоциативно адсорбированным кислородом, а концентрация реагирующих веществ на поверхности определяется конкурентной адсорбцией молекул пропилена и кислорода на одних и тех же активных центрах.

Ферс и Голланд [84] исследовали кинетику глубокого окисления метана на цеолитах X, в которых небольшое число катионов натрия было замещено на амминные комплексы родия, иридия, палладия и платины, а полученные таким образом ионообменные формы прогеты

на воздухе. Не уточняя окислительного состояния металлов, авторы считают, что эти металлы присутствуют в цеолитах в виде изолированных ионов. Изучение кинетических закономерностей показало, что уравнение скорости окисления метана на всех образцах, за исключением платинового, имеет первый порядок по метану и приблизительно нулевой по кислороду. Поэтому Ферс и Голланд пришли к выводу, что на ионах родия, иридия и палладия кислород адсорбируется очень сильно, а метан слабо. Скорость окисления на платинусодержащем цеолите резко уменьшается при повышении парциального давления кислорода, и кинетическое уравнение имеет соответственно отрицательный порядок по O_2 . Возможно, это объясняется конкурентной адсорбцией метана и кислорода. Для всех цеолитов величина E_a оказалась практически одинаковой.

Ферс и Голланд [84] предполагают, что лимитирующей стадией окисления является образование адсорбированной молекулы воды при взаимодействии гидроксильной группы цеолита и метильного фрагмента, связанного с ионом металла. Рудем и Сендерс [85] исследовали активность цеолитов X с более широким набором катионов в глубоком окислении метана. Они приводят следующий ряд металлов, отвечающий убывающей активности соответствующих катионных форм: $Pd \gg Cu > Cr > Ni > Fe > Mn > Co$. Для Pd- и Cu-форм цеолитов получено кинетическое уравнение первого порядка по метану и нулевого по кислороду. Конкретный механизм реакции в этой работе не приведен, однако ее авторы не согласны с выводами Ферса и Голланда о том, что лимитирующей стадией является образование воды. Рудем и Сендерс обратили внимание на то, что наиболее активными катализаторами являются цеолиты, содержащие ионы Pd^{2+} и Cu^{2+} , т. е. ионы, для которых наиболее благоприятно координационное окружение в виде плоского квадрата или искаженного октаэдра. Далее в порядке убывания активности следуют цеолиты с ионами Cr^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} и, наконец, Co^{2+} , Zn^{2+} , для которых наиболее выгодным окружением являются соответственно правильный октаэдр и тетраэдр. Возможно, что в таком же порядке уменьшается число катионов переходных металлов, которые при низких степенях обмена занимают центры S_{II} . Поэтому при объяснении каталитической активности цеолитов, содержащих ионы переходных металлов, следует учитывать не только каталитические свойства данного иона, но и его доступность для реагирующих молекул. В том, что наши знания о процессах окисления на цеолитах очень ограничены и что необходимы более подробные исследования, можно убедиться, сравнив между собой уравнения скорости окисления метана [85] на PdX и пропилена [63] на PdY:

$$-d[CH_4]/dt = k[CH_4]^1 [O_2]^0, \quad (25)$$

$$-d[C_3H_6]/dt = k[C_3H_6]^{-0,8} [O_2]^{0,6}. \quad (26)$$

Исследуя окислительное дегидрирование циклогексана на цеолите Cu(II)Y при 210–350°C в избытке кислорода, Мошида и сотр. [86]

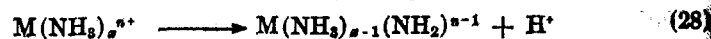
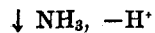
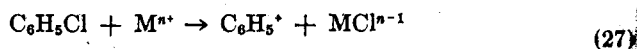
показали, что основными продуктами реакции являются двуокись углерода и бензол, которые образуются в результате конкурирующих процессов полного окисления и дегидрирования. При низких степенях превращения селективность по бензолу достигает 80%. Эти же авторы [86] изучили активность цеолитов Y, содержащих катионы других переходных металлов. По активности соответствующих катионных форм цеолитов в окислительном дегидрировании циклогексана при 290°C металлы располагаются в следующий ряд: $Pd > Cu > Cr > Ni > Zn > Ag$. В таком же порядке уменьшается активность цеолитов с катионами переходных металлов в окислении пропилена [83] и метана [85], только AgY проявляет меньшую активность. Активность различных катионных форм цеолитов в реакции окисления бензола снижается в таком порядке: $Cu > Pd > Cr > Ni > Zn > Ag$. Зависимости каталитической активности цеолитов Y, содержащих катионы переходных металлов, от теплот образования окислов соответствующих металлов описываются кривыми с максимумами, обычно наблюдаемыми при исследовании корреляционных зависимостей между каталитической активностью окислов и теплотами их образования [87]. Однако анализ графиков, построенных в координатах уравнения Аррениуса, показал, что более активные катализаторы отличаются повышенными энергиями активации. Хотя Мошида и соавторы [86] считают, что различия в величинах E_a с избытком компенсируются предэкспоненциальным множителем A, физический смысл полученных этими исследователями корреляционных зависимостей остается неясным.

Опубликовано сообщение о том, что окислительное дегидрирование циклогексана на Fe(II)Y при 180°C сопровождается значительным образованием циклогексена, который можно считать промежуточным продуктом превращения циклогексана в бензол [88]. При пропускании смеси этилбензола над цеолитом MnY в токе воздуха при 370°C в небольших количествах образуется стирол [1].

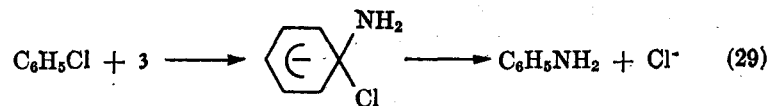
Рушо и Фрипья [89] в статических условиях провели исследование жидкофазного окислительного дегидрирования углеводородов в присутствии цеолитов, содержащих катионы переходных металлов. В отсутствие катализатора при 160°C и парциальном давлении кислорода 25 атм из n-гексана образуются главным образом уксусная, пропионовая и масляная кислоты. Добавление в реакционную смесь дегидрированных, но не активированных цеолитов Co(II)X, Ni(II)X или Mn(II)X повысило скорость образования кислот примерно вдвое и несколько увеличило селективность по кислотам. В этих условиях некоторое количество ионов переходных металлов переходит в раствор в виде солей карбоновых кислот, однако авторы работы [89] считают, что наблюдаемое увеличение скорости окисления связано с действием катионов, расположенных внутри цеолитов, поскольку концентрация солей в растворе слишком мала, чтобы обеспечить значительное ускорение реакции. Однако в целом цеолиты, содержащие катионы переходных металлов, оказывают на жидкофазные реакции окисления

такое же влияние, как и растворимые соли этих металлов, которые способны путем окислительно-восстановительных реакций разлагать промежуточные органические гидроперекиси и, таким образом, менять направление свободнорадикального процесса окисления [65]. В присутствии цеолитов Co(II)X и Mn(II)X увеличивается скорость окисления *n*-ксилола в *n*-толуиловую и терефталевую кислоты в растворе уксусной кислоты при 165°С и давлении кислорода 25 атм, причем направление каталитического действия совпадает с влиянием соответствующих растворимых нафтеновых кислот [90]. Пропилен в растворе бензола в присутствии кислорода при 150°С и суммарном давлении 45 атм с селективностью 70% превращается в окись пропилена в присутствии цеолита NaX , который предварительно пропитывают раствором молибдата аммония (без ионного обмена) и высушивают затем при 120°С [91]. При введении растворимого стearата молибдена или твердых добавок — MoO_3 и окиси алюминия, пропитанной молибдатом аммония, — селективность образования пропилена увеличивается значительно слабее, чем при добавлении цеолитов.

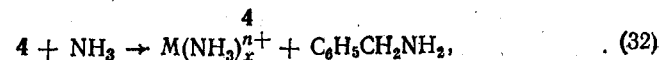
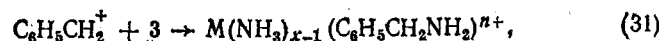
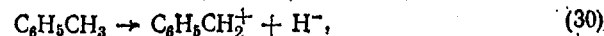
Аминирование. Хотада и сотр. [60] изучали превращение хлорбензола в анилин под действием аммиака при 395°С на цеолитах типа Y, содержащих катионы переходных металлов. Учитывая, что Са- и Mg-формы были неактивны, а кислотные центры металлосодержащих цеолитов отравляются аммиаком, каталитическую активность можно связать с действием катионов переходных металлов. Найденный ряд активности $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Co}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$ хорошо коррелирует как с константами образования соответствующих моноамминных комплексов, так и с электроотрицательностью ионов металла. Поэтому авторы не смогли решить вопрос, является лимитирующей стадией взаимодействие аммиака с катионами путем образования координационной связи или отрыв хлора (вероятно, в виде Cl^-) от хлорбензола под действием катиона металла. Джонс [1] наблюдал аналогичную реакцию на цеолитах CuX и ZnX , и в обзоре Венуто и Ландиса [1] сделано предположение, что наиболее важной стадией этой реакции является образование амид-иона при взаимодействии катиона с аммиаком [реакция (28)]. Остается неясным, какая из приведенных ниже схем [реакция (27) или две последовательные реакции (28) и (29)] более пригодна для описания механизма превращения хлорбензола. Формально эту реакцию можно отнести к реакциям нуклеофильного ароматического замещения.



3

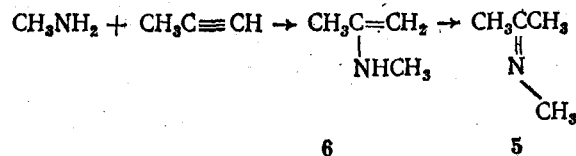


Взаимодействие толуола с избытком аммиака при 540°С на цеолитах X, содержащих катионы переходных металлов, приводит к образованию бензонитрила и водорода [1]. Предложенный механизм изображен реакциями (28) и (30)–(33), причем существование стадии (33) независимо установлено при проведении реакции на ZnX при 500°С.



Однако предположение о том, что молекула активируется толуолом путем отрыва гидрид-иона на катализаторе, кислотные центры которого отравлены аммиаком, представляется малообоснованным. При аминировании как хлорбензола [60], так и толуола [1] одновременно происходит диссоциация аммиака до азота и водорода, но вопрос о том, протекает ли эта реакция независимо или она каким-то образом связана с аминированием, пока не решен.

Согласно данным Нила, Елека и Мальца [92], присоединение метиламина к метилацетилену при 300°С на цеолите ZnY приводит к образованию главным образом кетимина 5, возможно, в результате перегруппировки енамина 6, а также небольших количеств альдимида, который получается при присоединении с обращением ориентации. Наиболее эффективно реакция протекает на ZnY и



CdY ; другие формы с катионами переходных металлов, в том числе цеолиты Cu(II)Y и Cu(I)Y , оказались значительно менее активными. Максимальные выходы наблюдались после активации цеолитов путем мгновенного нагревания в вакууме. Подобные условия способствуют увеличению числа доступных катионов Zn^{2+} и в значительной степени подавляют гидролиз воды на катионах. Авторы работы [92] обращают внимание на то, что катионы, отличающиеся таким особым координационным окружением, играют важную роль в катализе, однако более подробных представлений о механизме каталитических превращений они не приводят.

Список литературы

1. Venuto P. B., Landis P. S., Adv. Catalysis, **18**, 259 (1968).
2. Venuto P. B., Adv. Chem. Ser., **102**, 186 (1970).
3. Venuto P. B., Chem. Tech., **1**, 215 (1971).
4. Leach H. F., Ann. Repts. Progr. Chem., Sect. A., **68**, 195 (1971).
5. Миначев Х. М., Гаранин В. И., Исаков Я. И., Усп. хим., **35**, 2151 (1966).
6. Миначев Х. М., Кинетика и катализ, **11**, 413 (1970).
7. Minachev Kh. M., Isakov Ya. I., Adv. Chem. Ser., **121**, 451 (1973).
8. Imanaka T., Okamoto Y., Teranishi S., Bull. Chem. Soc. Japan, **45**, 3251 (1972).
9. Blatt A. H., Org. React., **1**, 347 (1942).
10. Landis P. S., Venuto P. B., J. Catal., **6**, 245 (1966).
11. Donaruma L. G., Heldt W. Z., Org. React., **11**, 1, (1960).
12. Butler J. D., Poles T. C., J. C. S. Perkin II, **41** (1973).
13. Roussel P. A., J. Chem. Educ., **30**, 122 (1953).
14. Barrer R. M., Oei A. T. T., J. Catal., **30**, 460 (1973).
15. Venuto P. B., Hamilton L. A., Landis P. S., Wise J. J., J. Catal., **5**, 81 (1966).
16. Venuto P. B., Hamilton L. A., Landis P. S., J. Catal., **5**, 484 (1966).
17. Venuto P. B., Wu E. L., J. Catal., **15**, 205 (1969).
18. Yashima T., Ahmad H., Yamazaki K., Katsuta M., Hara N., J. Catal., **16**, 273 (1970).
19. Yashima T., Yamazaki K., Ahmad H., Katsuta M., Hara N., J. Catal., **17**, 151 (1970).
20. Yashima T., Sato K., Hayasaka T., Hara N., J. Catal., **26**, 303 (1972).
21. Сидоренко Ю. И., Галич П. Н., Гутыря В. С., Ильин В. П., Неймарк И. Е., ДАН СССР, **173**, 132.
22. Коновальчиков О. Д., Галич П. Н., Гутыря В. С., Луговская Г. П., Кинетика и катализ, **9**, 1387 (1968).
23. Bryant D. E., Kranich W. L., J. Catal., **8**, 8 (1967).
24. Ralek M., Grubner O., Proc. Intern. Congr. Catalysis, 3rd, Amsterdam, 1964, p. 1302.
25. Шарф В. З., Фрейдлин Л. Х., Самохвалов Г. И., Неймарк И. Е., Герман Е. И., Пионтовская М. А., Некрасов А. С., Крутий В. Н., Изв. АН СССР, сер. хим., **1968**, 780.
26. Цицишвили Г. В., Сидамонидзе Ш. И., Зедгенидзе Ш. А., ДАН СССР, **153**, № 6, 1395.
27. Frilette V. J., Munns G. W., Jr., J. Catal., **4**, 504 (1965).
28. Галич П. Н., Голубченко И. Т., Гутыря В. С., Ильин В. Г., Неймарк И. Е., Укр. хим. журнал, **31**, 117 (1965).
29. Левчук В. С., Ионе К. Г., Кинетика и катализ, **13**, 949, (1972).
30. Топчиева К. В., Хо Шу Тхоанг., ДАН СССР, **205**, 642 (1972).
31. Gourissetti B., Cosyns J., Leprince P., Compt. Rend., **258**, 4547 (1964).
32. Cosyns J., Leprince P., Bull. Soc. Chim. France, **1078**, (1966).
33. Gourissetti B., Cosyns J., Leprince P., Bull. Soc. Chim. France, **1085** (1966).
34. Ignace J. W., Gates B. C., J. Catal., **29**, 292 (1973).
35. Weisz P. B., Frilette V. J., Maatman R. W., Mower E. B., J. Catal., **1**, 307 (1962).
36. Swabb E. A., Gates B. C., Ind. Eng. Chem., Fundamentals, **11**, 540 (1972).
37. Vanthorpe D. V., "Elimination Reactions", Elsevier, Amsterdam, 1963.
38. Грязнова З. В., Ермилова М. М., Баландин А. А., Цицишвили Г. В., Основы предвидения каталитического действия, т. II, М., «Наука», 1970, стр. 162.
39. Sanyal S. K., Weller S. W., Ind. Eng. Chem., Process Design Develop., **9**, 135 (1970).
40. Imai T., Anderson R. B., Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop., **10**, 375 (1971).
41. Imai T., Anderson R. B., Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop., **12**, 232 (1973).
42. ДеПуй С. Н., King R. W., Chem. Rev., **60**, 431 (1960).
43. Venuto P. B., Givens E. N., Hamilton L. A., Landis P. S., J. Catal., **6**, 253 (1966).
44. Barrer R. M., Kravitz S., "Molecular Sieves", Society of the Chemical Industry, London, 1968, p. 95.
45. Mochida I., Yoneda Y., J. Org. Chem., **33**, 2161 (1968).
46. Mochida I., Take J., Saito Y., Yoneda Y., J. Org. Chem., **32**, 3894 (1967).
47. Kladnig W., Noller H., J. Catal., **29**, 385 (1973).
48. Venuto P. B., Landis P. S., J. Catal., **21**, 330 (1971).
49. Kirmse W., "Carbene Chemistry", Academic Press, New York, 1964; Jones M., Jr., Moss R. A., Eds., "Carbenes", Wiley, New York, 1973.

50. Cannon P., I. Phys. Chem., **63**, 160 (1959).
51. Barrer R. M., Brook D. W., Trans. Faraday Soc., **49**, 940 (1953).
52. Wu E. L., Kuhl G. H., Whyte T. E., Jr., Venuto P. B., Adv. Chem. Ser., **101**, 490 (1970).
53. Pine S. H., Org. React., **18**, 403 (1970).
54. Wu E. L., Whyte T. E., Jr., Venuto P. B., J. Catal., **21**, 384 (1971).
55. Fripiat J. J., Lambert-Helsen M. M., Adv. Chem. Ser., **121**, 518 (1973).
56. Venuto P. B., Landis P. S., J. Catal., **6**, 237 (1966).
57. Noyce D. S., Pryor W. A., J. Amer. Chem. Soc., **77**, 1397 (1955) и последующие статьи.
58. Arundale E., Mikeska L. A., Chem. Rev., **51**, 505 (1952).
59. Geissman T. A., Org. React., **2**, 94 (1944).
60. Hatada K., Ono Y., Keii T., Adv. Chem. Ser., **121**, 501 (1973).
61. Исаков Я. И., Миначев Х. М., Усачев Н., Изв. АН СССР, сер. хим., **1972**, 1175.
62. Howard J. A., in "Free Radicals", Kochi J. K., Ed., Vol. II, Chap. 12, Wiley, New York, 1973.
63. Азудо А. Л., Бедкок Ф. Р., Стоун Ф. С., Основы предвидения каталитического действия, т. II, М., Наука, 1970, стр. 169.
64. Van Sickle D. E., Prest M. L., J. Catal., **19**, 209 (1970).
65. Kochi J. K., "Free Radicals", Kochi J. K., Ed., Vol I, Chap. 11, Wiley, New York, 1973.
66. Sachtiler W. M. H., Catalysis Rev., **4**, 27 (1970); Voge H. H., Adams C. R., Adv. Catalysis, **17**, 151 (1967).
67. Михайкин И. Д., Жидомиров Г. М., Казанский В. Б., Усп. хим., **41**, 909 (1972); Jones C. E., Klier K., Ann. Rev. Materials Sci., **2**, 1 (1972).
68. Миначев Х. М., Савостьянов Е. Н., Кондратьев Д. А., Чан Зуи Ньюй, Антошин Г. В., Изв. АН СССР, сер. хим., **1971**, 841.
69. Imai T., Habgood H. W., J. Phys. Chem., **77**, 925 (1973); Ben Taarit Y., Lunsford J. H., J. Phys. Chem., **77**, 780 (1973).
70. Garten R. L., Delgass W. N., Boudart M., J. Catal., **18**, 90 (1970).
71. Garten R. L., Gallard-Nechtschein J., Boudart M., Ind. Eng. Chem., Fundamentals, **12**, 299 (1973).
72. Kubo T., Tominaga H., Kunugi T., Bull. Chem. Soc. Japan., **46**, 3549 (1973).
73. Naccache C. M., Ben Taarit Y., J. Catal., **22**, 171 (1971).
74. Рогинский С. З., Альтшуллер О. В., Виноградова О. М., Селезнев В. А., Цитовская И. Л., ДАН СССР, **196**, 871 (1971).
75. Боресков Г. К., Бобров Н. Н., Максимов Н. Г., Ануфриенко В. Ф., Ионе К. Г., Шестакова Н. А., ДАН СССР, **201**, 887 (1971).
76. Addison W. E., Walton A., J. Chem. Soc., **1961**, 4741.
77. Альтшуллер О. В., Цитовская И. Л., Виноградова О. М., Селезнев В. А., Изв. АН СССР, сер. хим., **1972**, 2145.
78. Скалкина Л. В., Колчин И. К., Марголис Л. Я., Ермоленко Н. Ф., Левина С. А., Малашевич Л. Н., Изв. АН СССР, сер. хим., **1972**, 980.
79. Скалкин Л. В., Колчин И. К., Марголис Л. Я., Ермоленко Н. Ф., Левина С. А., Малашевич Л. Н., Кинетика и катализ, **12**, 242 (1971).
80. Mochida I., Hayata S., Kato A., Seiyama T., J. Catal., **15**, 314 (1969).
81. Mochida I., Hayata S., Kato A., Seiyama T., J. Catal., **19**, 405 (1970).
82. Mochida I., Hayata S., Kato A., Seiyama T., Bull. Chem. Soc. Japan, **44**, 2282 (1971).
83. Mochida I., Hayata S., Kato A., Seiyama T., J. Catal., **23**, 31 (1971).
84. Firth J. G., Holland H. B., Trans. Faraday Soc., **65**, 1891 (1969).
85. Rudham R., Sanders M. K., J. Catal., **27**, 287 (1972).
86. Mochida I., Jitsumatsu T., Kato A., Seiyama T., Bull. Chem. Soc. Japan, **44**, 2595 (1971).
87. Balandin A. A., Adv. Catal., **19**, 1 (1969); Boreskov G. K., Adv. Catal., **15**, 285.
88. Kubo T., Tominaga H., Kunugi T., Nippon Kagaku Kaishi, **1972**, 196; Chem. Abstr., **1972**, 76, 85120.
89. Rouchaud J., Sondengam L., Fripiat J. J., Bull. Soc. Chim. France, **1968**, 4387; Bull. Soc. Chim. Belges, **1968**, 77, 505.
90. Rouchaud J., Mulkey P., Fripiat J., Bull. Soc. Chim. Belges, **77**, 537 (1968).
91. Rouchaud J., Fripiat J., Bull. Soc. Chim. France, **78**, 1969.
92. Neale R. S., Elek L., Matz R. E., Jr., J. Catal., **27**, 432 (1972).

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ ЦЕОЛИТОВ

Х. М. Миначев, Я. И. Исаков

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР В 334, г. Москва,
Ленинский просп., 47

Нанесенные металлические катализаторы широко применяются в химической, нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности [1]. Достаточно перечислить важнейшие процессы, в которых они используются, и их огромное практическое значение станет очевидным: синтез аммиака; конверсия углеводородов с водяным паром в синтез-газ; риформинг; гидрокрекинг; гидроочистка; гидродеалкилирование; дегидроциклизация; изомеризация парафинов и цикланов; гидроизомеризация олефинов, диенов и ароматических углеводородов; изомеризация этилбензола в ксилолы; восстановление разнообразных органических соединений; окисление; синтез Фишера—Тропша и др. Исследование металлсодержащих контактов представляет большой интерес для теории катализа, создания новых полифункциональных каталитических систем и разработки новых каталитических процессов. Свойства таких катализаторов, как известно, существенно зависят от состояния, диенов и дисперсности металлического компонента [2—6]. И не случайно, когда были синтезированы и стали доступны кристаллические алюмосиликаты (цеолиты), их способность к ионному обмену и высокая обменная емкость, наличие кристаллической структуры с однородными порами молекулярных размеров были использованы для получения катализаторов, содержащих высокодиспергированные металлы, обладающие молекулярно-ситовой селективностью и полифункциональным действием. Уже первые исследования, выполненные Рабо и др. [7, 8], Вейсцем и др. [9, 10], показали большую перспективность металлцеолитных систем для катализа, нефтепереработки, нефтехимии. Интерес к этим системам особенно возрос после опубликования результатов изучения внедрения атомов платины в цеолитную структуру, ее дисперсности и установления высокой стойкости к отравлению серой ионообменного катализатора 0,5% Pt-CaY [11].

Как видно из рис. 10-1, с 1962 по 1972 г. на долю металлцеолитных катализаторов приходилось от 15 до 30% общего числа работ по катализу на цеолитах. Эти исследования способствовали развитию теоретических представлений о взаимодействии металлов с носителем, свойствах малых частиц различных металлов в пористых кристаллических телах и привели к разработке ряда прогрессивных катализаторов для практически важных реакций; неко-

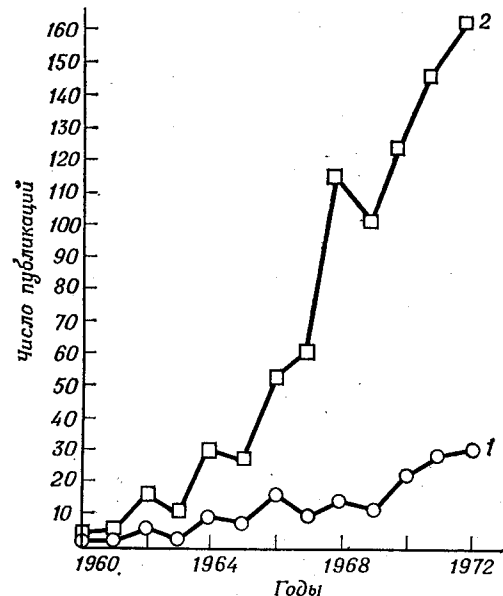


Рис. 10-1. Динамика роста числа публикаций, посвященных металлцеолитным катализаторам (1) и катализу на цеолитах (2).

торые из этих катализаторов уже используются в промышленности. В частности, новый катализатор с цеолитным носителем применен в процессе «Юникрекинг — Джи-эйч-си» [12] для переработки тяжелого (плотность до 1,01), высокосернистого (до 4,6%) и высокоазотистого (до 0,35%) сырья с получением широкой гаммы продуктов от сжиженного газа до высококачественного сырья каталитического крекинга.

В СССР разработан процесс изориформинга [13], в котором объединены стадии гидрокрекинга, и риформинга прямогонных бензиновых фракций для одновременного производства изокомпонента (фракция $C_5 - C_6$) и riformата. При использовании в качестве сырья для этого процесса бензиновых фракций 105—180 и 140—180°С получается высокооктановый бензин. Стадия гидрокрекинга осуществляется на цеолитсодержащем катализаторе при общем давлении 100 атм, относительно низких температурах 300—350°С и объемной скорости подачи сырья 1,5 ч⁻¹. Выход изокомпонента составляет 20% на исходное сырье, октановое число его 86 (исследовательский метод). Одновременно образуется 14,4% бутанов, в основном изобутана, и 6,8% пропана. Выход метана и этана невелик.

Большое число исследований посвящено получению цеолитных катализаторов риформинга, которые обладают рядом ценных свойств. В частности, в отличие от платиновых катализаторов на окиси

алюминия цеолитные катализаторы мало чувствительны к примесям азотистых оснований в сырье [14].

С 1970 г. металлцеолитный катализатор из H-формы морденита, содержащего незначительное количество остаточного натрия и благородного металла, эксплуатируется в процессе «Хайзомер» фирмы Union Carbide Co. и Shell Co. [15–17] — изомеризация пентангексановых фракций нефти и газовых бензинов для получения ценных компонентов высококачественных топлив. Значение этого процесса возрастает в связи с исключением из бензинов ТЭС и необходимостью компенсации их октанового числа, что может быть достигнуто заменой низкооктановых компонентов бензина на ароматические и изопарафиновые углеводороды. Полная изомеризация *n*-парафинов (фракции с т. кип. до 71°С) в сочетании с каталитическим риформингом обеспечивает повышение октанового числа бензина на 20 пунктов и дает бензин, сбалансированный по октановому числу узких фракций [17].

Молекулярно-ситовые свойства цеолитов используются для приготовления катализатора процесса «селектоформинга» — селективного гидрокрекинга *n*-парафинов из смесей с изопарафиновыми и ароматическими углеводородами, проводимого с целью облагораживания риформинг-бензинов [18]. Весьма эффективным оказалось сочетание селектоформинга с платформингом [19, 20].

Авторы работы [21] показали эффективность применения цеолитов как компонентов катализатора изомеризации ароматических углеводородов C_8H_{10} в процессе «Октафайнинг» [21]. Этот процесс разработан для получения дополнительных количеств пара-ксилола изомеризацией *meta*- и *ortho*-ксилолов и этилбензола на металлсодержащем катализаторе. Цеолитные контакты изомеризации обладают высокой активностью и избирательностью [21].

Металлцеолитные катализаторы можно применять для гидрирования ароматических углеводородов [14, 22], гидродеалкилирования толуола [23, 24], одностадийного синтеза метилизобутилкетона из ацетона и H_2 [25] и 2-этилгексанола из *n*-масляного альдегида и H_2 [26]; в получении изопрена из изобутилена и формальдегида [27–29]; в конверсии углеводородов с водяным паром в синтез-газ, не содержащий CO и пригодный для процессов гидрирования после удаления CO_2 [30, 31]. Этот далеко не полный перечень убедительно доказывает значение металлцеолитных катализаторов в современных нефтепереработке и нефтехимии.

К настоящему времени накоплен огромный материал о каталитических, структурных и физико-химических свойствах металлцеолитных систем, который, однако, практически не обобщен. В работах [22, 32, 34–36] рассмотрены лишь отдельные аспекты проблемы.

В этой главе систематизированы данные о приготовлении, активации и модифицировании металлцеолитных катализаторов, их структуре, состоянии металла в образцах различных составов и методов

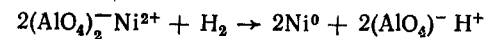
приготовления; об активности, селективности и стабильности моно- и полифункциональных катализаторов в ряде реакций; рассмотрены некоторые особенности кинетики и механизма реакций изомеризации *n*-парафинов и цикланов и др.; приведены новые результаты, полученные при исследовании свойств цеолитов, содержащих различные металлы.

Приготовление, активация и регенерация металлцеолитных катализаторов

Назначение и условия использования металлсодержащих цеолитов в качестве катализаторов могут быть самыми разнообразными. Поэтому их составы, способы приготовления и активации определяются характером процесса.

Приготовление катализаторов. Для введения в полости или нанесения на поверхность кристаллов цеолитов каталитически активных компонентов используют методы ионного обмена, пропитки, соосаждения, адсорбции из газовой фазы, внесения соединений в процессе синтеза (кристаллизации) цеолитов и адсорбцию паров металла. Эти способы применяются и для приготовления других (нецеолитных) катализаторов, но при получении цеолитных катализаторов наблюдается ряд особенностей. Так, поскольку поры цеолитов имеют молекулярные размеры, они вмещают ограниченное число молекул, поэтому, подобрав соответствующее соединение металла и соответствующие условия введения, можно получить цеолит, в котором будет равномерно распределен тонкодиспергированный металл.

Весьма ценной особенностью цеолитов является их способность к обмену катионов. Это свойство часто используют для приготовления металлцеолитных катализаторов. Восстанавливая катионы металлов щелочными металлами, водородом, окисью углерода, формальдегидом, гидразином, гидроксиламином и другими веществами [37–43], получают металлсодержащий цеолит [34, 39, 44–46]. Например, при обработке цеолита, содержащего ионы Ni^{2+} или комплексные катионы никеля, водородом при повышенной температуре (Ni^{2+} восстанавливается водородом при температурах выше 200°С [47]) получают продукт с металлическим никелем. При этом наряду с Ni^0 образуются протоны, компенсирующие отрицательные заряды алюмосиликатного скелета:



Природа протонов в системах такого рода точно не установлена; очевидно, они входят в структуру в виде гидроксидов. Не исключено также частичное декатионирование цеолита в результате дегидроксилирования с выделением воды. Это зависит от условий восстановления цеолитов. Можно получать катализаторы, которые содержат металлические фазы большей части переходных элементов. Дисперс-

ность металлов зависит от содержания соответствующих катионов в цеолитах, условий обработки до восстановления и условий восстановления.

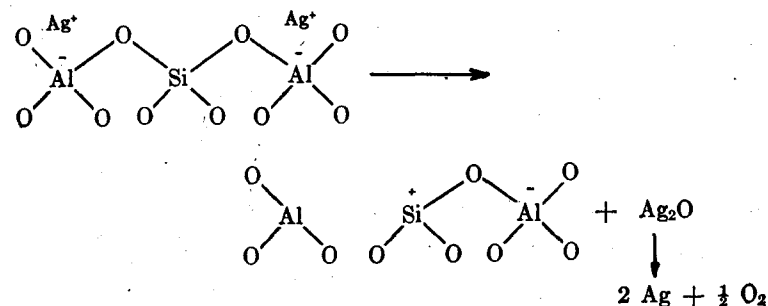
Наилучшее распределение металла в молекулярном сите достигается в том случае, когда перед стадией восстановления из цеолита удаляют практически всю воду [39, 48]. При частичной дегидратации получают менее активные и менее стабильные продукты с худшим распределением металла и меньшей удельной поверхностью металлического компонента. Экранируя катионы, вода, не полностью удаленная из цеолита до восстановления или образовавшаяся при восстановлении части ионов металла, может влиять и на степень их восстановления, и на дисперсность образующегося металла. Например, при обработке цеолита $Pd_{12,5}Na_{19,5}H_{11,5}Al_{56}Si_{136}O_{384}$ с H_2 ($P_{H_2} = 100$ мм рт. ст., 15 ч) при 25 и 200°С восстанавливались одинаковые (~40%) количества катионов Pd^{2+} [49, 50]. Молекулы воды, образовавшиеся при восстановлении первых пяти ионов палладия, при 200°С еще связаны с катионами Pd^{2+} и мешают их взаимодействию с водородом [50]. При 300°С степень восстановления Pd^{2+} в Pd^0 возрастала до 70%.

При прочих равных условиях легкость восстановления катионов зависит от состава цеолита [51–55]. Так, по данным [53], при 400°С в токе H_2 за 2 ч в цеолитах 38,7%NiNaX и 58,8%NiNaX, дегидратированных при 550°С в течение 2 ч, восстанавливаются соответственно 83 и 66% катионов никеля. Отмечена связь степени восстановления Ni^{2+} с кислотностью цеолитов, в которые введены ионы [52].

При восстановлении некоторых катионных форм цеолитов водородом образуются заряженные металлом водородные (декаатионированные) модификации. Поэтому большое значение для сохранения структуры образующихся металлосодержащих кристаллических алюмосиликатов имеют состав катионов в исходных препаратах и температура восстановления. Особенно важно это для цеолитов типов А и X, декаатионированные формы которых имеют низкую стабильность. Показано [56], что при обработке никелевых цеолитов, полученных ионным обменом из NaX и CaA, водородом при 360 и 380°С в течение 5–15 ч образуются продукты, содержащие высокодисперсный металлический никель, но практически полностью рентгеноаморфные, т. е. в указанных условиях кристаллическая структура молекулярных сит типа А и X разрушается. Поэтому для введения никеля и некоторых других металлов в эти цеолиты лучше применять описанные ниже методы. Необходимо также иметь в виду, что в процессе восстановления катионы некоторых металлов, например Cd^{2+} , Zn^{2+} и Hg^{2+} , могут частично удаляться из цеолитов [57]. Впервые устойчивость катионов в цеолитах при взаимодействии последних с H_2 исследовал Йетс [57]. Он показал, что обработка цеолитов CdNaX, HgNaX, ZnNaX и ZnNaA водородом в вакууме приводит к уменьшению их веса вследствие улетучивания металли-

ческих кадмия, ртути, цинка. Удаление ртути наблюдалось уже при 140°С, цинк и кадмий выделялись при более высоких температурах (~450°С). Из цеолита А металлический цинк улетучивался в меньшей степени, чем из цеолита X [57]. Аналогичные явления могут происходить при обычных давлениях.

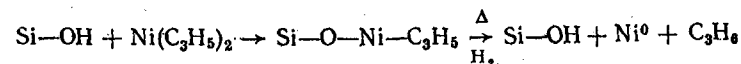
Образование металлического серебра имело место при прогревании цеолитов AgNaY и AgNa-морденита в токе гелия при температурах выше 600 и при 750°С соответственно; причем серебро получалось в результате следующей реакции [58]:



Никелевые формы, дегидратированные в токе гелия при тех же температурах, не давали металлического Ni [58]. Здесь в качестве восстановителя серебра выступают ионы кислорода. Аналогичную функцию могут выполнять различные углеводороды и другие соединения [58–60].

Зарядку цеолитов металлами можно также проводить, сорбируя летучие или растворимые органические или неорганические соединения металлов обезвоженными цеолитами и затем разлагая эти соединения химически или термически. В качестве таких соединений можно использовать карбонилы или гидроккарбонилы (Fe, Co, Ni, Cr, Mo, W, Mn, Re) [46, 61, 62], ацетилацетонаты (Cr, Cu, Ag, Au) [46, 62], галогениды (Ti, Hf, Zr) [34, 45, 46], алкильные производные (Zn, Pb, Cd, Sn и др.) [34, 45] и другие соединения [34].

В некоторых случаях, например, когда цеолиты содержат реакционноспособные OH-группы, очевидно, возможна реакция металлорганического соединения с носителем. Реакция такого типа наблюдалась, в частности, при взаимодействии бис-π-аллилникеля с поверхностными OH-группами силикагеля [63]:



Катализаторы, полученные восстановлением водородом при 400°С, содержали высокодисперсный никель, их активность в гидрировании бензола на порядок превышала активность нанесенных катализаторов, приготовленных пропиткой SiO_2 раствором $Ni(NO_3)_2$ [63]. Возможности получения такого рода «дискретных» контактов на основе

цеолитов с практически изолированными мелкими частицами металлов велики, но изучены они очень мало.

В некоторых случаях способ, основанный на введении (или нанесении) металлов или их соединений в готовые кристаллы цеолита, непригоден. Так, ввести платину путем ионного обмена в цеолит СаА с размером окон 5 Å не удается, поскольку доступные соединения платины имеют низкие значения рН и могут разрушить структуру цеолита, а катионы нейтральных аминоккомплексов Pt имеют размеры больше 5 Å. В такой ситуации каталитически активный агент можно вводить при синтезе (кристаллизации) цеолита [10, 64–68]. Вейсц и сотр. [10] первыми применили этот способ; они установили, что при кристаллизации NaА из раствора, содержащего аминоккомплексные катионы платины, эти катионы попадают в полости кристаллов, прочно удерживаются там и не извлекаются в процессе обмена Na^+ на Ca^{2+} . При разложении комплексных катионов и восстановлении платины был получен высокоселективный катализатор гидрирования олефинов.

В работах [69, 70] описан другой метод получения металлцеолитных катализаторов, обладающих молекулярно-ситовыми свойствами. В Na-форму морденита катионы растворимых в воде солей платины, например $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, не проникают, и поэтому обмен ионов Na^+ в каналах цеолита не происходит. Диаметр же окон, ведущих в полости H-формы морденита (до ~ 7 Å), больше размеров аминоккомплексных катионов платины. Это используется для приготовления катализаторов Pt-Na-морденит. Сначала цеолит переводят в H-форму (обработкой растворами кислот или через NH_4^+ -морденит), затем ионным обменом вводят $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и далее замещают H^+ на Na^+ , применяя щелочные растворы солей натрия. В результате размеры окон, ведущих в полости кристаллов, уменьшаются. Отметим, что катионы платины прочно удерживаются цеолитами и не вытесняются ионами натрия (речь идет о небольших количествах платины, когда цеолиты проявляют большое сродство к катионам тяжелых металлов). Продукт, содержащий меньше процента Pt (0,2% Pt [69]), обрабатывают в токе сухого воздуха, чтобы разложить комплексный катион, и восстанавливают водородом. Поскольку часть платины при восстановлении мигрирует на внешнюю поверхность кристаллов цеолита, для сохранения молекулярно-ситовой селективности требуется дополнительная обработка контактов. Для селективного отравления платиновых центров на внешней поверхности кристаллов катализатор обрабатывали при 260°С в токе водорода парами трифенилфосфина [69], молекулы которого не могут проникать в поры Na-морденита. Полученный в результате катализатор селективно гидрировал этилен в присутствии пропилена.

Так же можно готовить катализаторы, содержащие Pd, Rh, Ir, Os и Co [70].

На практике чаще всего требуются катализаторы с небольшими

количествами (0,1–1%) Pt или Pd. Чтобы получить металл в высокодисперсном состоянии, обычно применяют ионообменный метод его введения. Однако при ионном обмене распределение малого количества катионов во всей массе катализатора не всегда равномерно. Особенно трудно достигнуть этого при введении металла в гранулированные цеолиты. В таких случаях лучше всего обмен на катион благородного металла вести в присутствии ионов, содержащихся в применяемой форме цеолита. Так, Na^+ применяется для натриевых форм, Ca^{2+} — для кальциевых, NH_4^+ — для аммониевых и т. д. [34, 71]. Это позволяет получать катализаторы с равномерным распределением металлов по всему объему отдельных гранул и всей массе цеолита.

Аналогичным образом готовят и полиметаллические катализаторы [72–74]. Этим катализаторам уделяется все большее внимание в связи с тем, что окиснометаллические контакты такого типа используются в риформинге [75–77].

Каталитические свойства металлцеолитных систем во многом зависят от структуры и состава второго компонента — кристаллического алюмосиликата. Описание методов синтеза цеолитов различных типов, их модифицирования ионным обменом, извлечением части алюминия или кремния из решетки, изоморфным замещением тетраэдров AlO_4 или SiO_4 на структурные единицы, содержащие В, Ga, Ge, Р и другие элементы, а также описание методов формирования катализаторов выходит за рамки настоящего обзора. Эти вопросы рассмотрены нами в монографии [34], а новейшие данные можно найти в статьях [36, 78–80].

Состояние металлов в металлсодержащих цеолитах. В предыдущем разделе мы обсудили общие методы приготовления металлцеолитных катализаторов. Остановимся теперь на вопросах формирования контактов, распределения частиц различных металлов по размерам, изменения дисперсности металлов при варьировании состава и способа получения катализаторов, образования сплавов в полиметаллических системах, взаимодействия металлических центров с кислотными и влияния всех этих факторов на каталитические свойства образцов.

Чаще всего металлцеолитные системы получают методом ионного обмена. Катионы металлов, которые могут восстанавливаться, находятся в полостях цеолитов достаточно далеко друг от друга [50, 81, 82]. Лишь при особых условиях приготовления, в частности при высоких рН растворов, в которых протекает обмен ионов, образуются ассоциаты (полиядерные катионы типа $\text{Fe}^{2+} - \text{O} - \text{Fe}^{2+}$, магнитные кластеры и др.) [83]. В результате обработки цеолитов водородом или другими восстановителями образуются продукты, содержащие частицы металлов, размеры и расположение которых зависят от условий обработки перед восстановлением и условий восстановления (табл. 10-1 и 10-2). В частности, в катализаторе 0,24% Pt-NaY,

Зависимость размера частиц металлов от состава, метода приготовления и условий обработки металлцеолитных катализаторов

Катализатор	Номер образца	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Обработка перед восстановлением	Условия восстановления	Размер частиц металла, Å		Литература
					электронная микроскопия	хемосорбция H ₂	
0,24% Pt-NaY	1	5,0	Прогревание на воздухе, 3 ч при 100°C	H ₂ , 3 ч, 500°C	15		84
	2	5,0	То же при 300°C	То же	15—55	29	84
	3	5,0	То же при 500°C	» »	30—680	425	84
0,2—0,5% Pt-NaY	4	5,0	Сушка на воздухе, 100—110°C	H ₂ , 3 ч, 200°C	≤10		85
0,2—0,5% Pt-NaY ^a	5	5,0	То же	То же	30—100		85
0,28% Pt-NH ₄ Y	6	5,0	Прогревание на воздухе, 3 ч при 400°C	H ₂ , 3 ч, 500°C	30—65	82	84
	7	5,0	То же при 500°C	То же	15—75	87	84
0,28% Pt-NH ₄ Y	8	5,0	То же при 600°C	То же	15—70	66	84
	9	5,0	Прогревание в азоте, 3 ч при 400°C, затем 3 ч при 500°C на воздухе	» »	40—60		84
	10	5,0	Прогревание в водороде, 3 ч при 500°C, затем 3 ч при 500°C на воздухе	» »	60		84
0,5% Pt-0,45La-0,45NH ₄ Y	11	5,0	Прогревание на воздухе при 500°C, затем откачка 18 ч при 550°C	H ₂ , 20 ч, 300°C	25		86
10% Pd-NaY	12	4,8	Прогревание в кислороде при 600°C, затем откачка 6 ч при 600°C и 5·10 ⁻⁶ мм рт. ст.	H ₂ , 100 мм рт. ст., 15 ч, 300°C	18—20 ⁶		50
1% Cu-NaY (SK-410)	13	5,0	Откачка 16 ч при 530°C	H ₂ , 535°C	400—800		87
11,8% Ag-NaX	14	2,67	Откачка при 20—200°C	H ₂ , 16 ч, 250°C	170 ⁶		57
6,7% Ag-NaY	15	4,6	Прогревание в токе гелия при 450°C	Кумол, 350°C	179		58
10,1% Ag-NaY	16	4,6	То же	То же	216		58
13,8% Ag-NaY	17	4,6		» »	253		58
31,6% Ag-NaY	18	4,6		» »	298		58
13,8% Ag-NaY	19	4,6		H ₂ , 450°C	176		58
	20	4,6		Кумол, 450°C	285		58
	21	4,6	То же при 750°C	То же	428		58
	22	4,6	То же	Без восстановителя	363		58
15,6% Ag-	23	4,6	То же при 450°C	Кумол, 350°C	295(Ag)		58
5,95% Ni-NaY	24	4,6	То же	H ₂ , 450°C	161(Ag)		58

^a Получен методом пропитки, все остальные катализаторы — ионным обменом.⁶ По рентгеновским данным.

Катализатор	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Условия восстановления	Степень восстановления, %	Размер частиц, Å		Литература
				по электронно-микроскопическим данным	по рентгеновским данным	
2,7% Ni-NaA	1,87	H ₂ , 360—370°C	Не указана	80±40		88
3% Ni-NaA	2,24	H ₂ , 350°C, 2,5 ч	37	42		54
0,9% Ni-NaX		То же	40,4	194		54
1,67% Ni-NaX	2,24	H ₂ , 360—370°C	29,3	65±35		88
2,5% Ni-NaX	2,24	H ₂ , 350°C, 2,5 ч	24,0	148		54
5,0% Ni-NaX	2,24	То же	14,0	165		54
10,2% Ni-NaX	2,67	» » 400°C, 16 ч		103		54
10% Ni-NaX ^a	2,67	H ₂ , 538°C, 20 ч	Не указана	275 (преобладает), 70 (некоторое количество)	240	57
1% Ni-NaY ^б	5,0	То же	То же		210	89
		H ₂ , 521°C, 20 ч	» »		210	89
		H ₂ , 521°C, 2 ч	» »		230	89
		H ₂ , 521°C, 1 ч	Не указана	320 (преобладает), 70 (некоторое количество)	190	89
		H ₂ , 418°C, 2 ч	То же		170	
		H ₂ , 304°C, 2 ч	» »	250 (преобладает), 50 (некоторое количество)	150	
2,46% Ni-NaY ^в	4,74	H ₂ , 400°C, 16 ч	» »		126г	52
3,03% Ni-LiY ^в		То же	» »		112г	52
3,05% Ni-CaY ^в		» »	» »		99г	52
2,67% Ni-MgY ^в		» »	» »		95г	52
2,40% Ni-NH ₄ Y ^в		» »	» »		65±15	52
1,45% Ni-Na-морденит		H ₂ , 360—370°C	» »		140	88
3,25% Ni-Na-морденит		H ₂ , 360—370°C	» »		250	88
9,8% Ni-Na-морденит		То же	» »			88

^a Предварительная подготовка: откачка при 20—200°C.

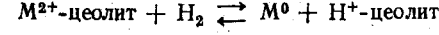
^б Предварительная подготовка: прогревание в токе H₂ до температуры восстановления со скоростью 65°C/ч.

^в Предварительная подготовка: сушка при 100°C в токе N₂.

^г Матричный метод.

полученном ионным обменом с раствором Pt(NH₃)₄Cl₂, частицы платины размером 15—55 Å образуются при прогревании цеолита на воздухе при 300°C и последующем 3-часовом восстановлении водородом при 500°C [84].

Цеолит 0,28% Pt-NH₄Y менее чувствителен к температуре прогрева на воздухе, чем 0,24% Pt-NaY (ср. образцы 1—3 и 6—8, табл. 10-1). Чем ниже температура восстановления, тем меньше размер образующихся частиц металла. При не слишком высоких температурах восстановления (для Pd ниже 200°C [50], для Ni²⁺ не выше 300°C [81]) окислительно-восстановительное равновесие в системе



обратимо. В жестких условиях восстановления получают продукты, размеры частиц металлов в которых составляют несколько сот ангстрем, т. е. атомы M⁰ мигрируют на внешнюю поверхность кристаллов цеолитов и образуют агрегаты. Крупные кристаллиты металлов возникают даже в тех случаях, когда содержание Pt, Ag, Ni и других элементов невелико. Следует отметить, что иногда крупные частицы металлов образуются даже при мягких условиях восстановления. Авторы работы [90] исследовали методом электронной микроскопии распределение Ag в цеолитах типа А и Y. Образцы Ag-NaA со степенью обмена Na⁺ 20 и 50% восстанавливали гидроксил-амином в растворе NaOH, а AgY — обработкой водородом при 150°C. Оказалось, что даже в таких мягких условиях восстановления все серебро находится в виде кристаллов на внешней поверхности цеолитов, т. е. подвижность атомов металла в кристаллических алюмосиликатах очень велика. Если учесть, что далеко не все катионы можно восстанавливать в мягких условиях, станет ясно, насколько сложна проблема получения цеолитов, содержащих тонкодиспергированные металлы. Это удается лишь при соблюдении определенных условий приготовления катализаторов.

В 1964 г. Рабо и соавторы [11] сообщили, что катализатор 0,5% Pt-CaY, полученный прогреванием цеолита [Pt(NH₃)₄]²⁺-CaY при 500°C на воздухе с последующим восстановлением водородом при 300°C, содержит платину в виде атомов Pt⁰ и адсорбирует водород в соотношении H : Pt = 2,0 (в интервале 100—250°C и 70—700 мм рт. ст.). Восстановление образца при 500°C и выше приводило к образованию кристаллитов Pt. Катализатор того же состава, приготовленный пропиткой CaY раствором H₂PtCl₆ и обработкой в идентичных условиях, адсорбировал водород в соотношении H : Pt = 1,09, т. е. дисперсность платины в этом катализаторе была ниже, чем в ионообменном образце.

Эти результаты стимулировали постановку многих исследований, направленных на выяснение состояния платины в различных цеолитных катализаторах [86, 91—94]. Так, Льюис [91] методом рентгеновской спектроскопии края поглощения изучил катализатор 0,5% Pt-CaY

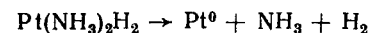
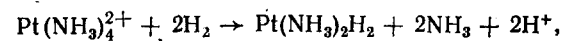
(SK-200 Linde Co.), эквивалентный использованному Рабо и соавторами [11]. После обработки в условиях, идентичных описанным в работе [11], только 60% восстановленной платины находится в виде частиц размером 10 Å, т. е. достаточно малых, чтобы локализоваться внутри полостей цеолита. Остальные 40% присутствуют в виде кристаллов размером около 60 Å. Каждый атом платины адсорбировал 0,5 атома водорода (в течение 1 ч при 100 или 300°С и давлении водорода 1 атм), и именно этот водород влиял на рентгеновский спектр поглощения, т. е. был непосредственно связан с Pt, и служил мерой величины кристаллов. В последующие 20 или более часов при 300°С и давлении 1 атм дополнительно сорбировалось 1,2 атома H на каждый атом Pt. Этот водород не влиял на рентгеновский спектр поглощения; поэтому был сделан вывод [91], что этот водород не относится к слою, адсорбированному на платине.

Вильсон и Холл [86] исследовали катализатор, полученный из цеолита $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \cdot 0,45\text{La} \cdot 0,45\text{NH}_4\text{NaY}$ (0,5% Pt). Образцы прогревали на воздухе при 550°С и восстанавливали H_2 при различных температурах. После взаимодействия с H_2 при 300°С максимальный размер частиц Pt составлял 25 Å, но даже кратковременной обработки цеолита водородом при 500°С было достаточно для значительного спекания Pt: частицы платины достигали размеров от 20 до 90 Å. Авторы [86] пришли к выводу, что в исследованном цеолите Pt не имеет атомарной дисперсности и что значительная часть ее находится на внешней поверхности цеолитных кристаллов.

Пенчев и Каназирев [94] также отмечают, что им не удалось получить атомарно диспергированную платину, в виде Pt^0 , в цеолитах типа X и Y при различных режимах предварительной термообработки (до 500°С) в токе азота, воздуха или водорода и последующем восстановлении H_2 в интервале 300–450°С. По данным водородно-кислородного титрования и электронной микроскопии, средний размер кристаллов платины соответствовал 20–100 Å. На дисперсность Pt оказывали влияние среда, температура предварительной обработки и условия восстановления. С увеличением соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в цеолите наблюдалась тенденция к образованию более крупных частиц платины.

Позднее Далла Бетта и Будар [48] показали, что получать цеолитные катализаторы с высокодисперсной Pt все же можно. Для этого ионообменные цеолиты, содержащие $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, прогревают сначала в токе кислорода, чтобы разложился комплекс (350°С), затем восстанавливают осушенным водородом при 400°С. Полученные в результате катализаторы содержат платину в виде кластеров, составленных менее чем из 6 атомов Pt. Эти кластеры обладают рядом необычных свойств, в частности они хемосорбируют меньше кислорода, чем большие кристаллиты Pt. Авторы [48] исследовали методом ИК-спектроскопии процесс формирования платиноцеолитных катализаторов. Оказалось, что, когда цеолит $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \cdot \text{CaY}$ нагре-

вают в водороде, комплекс разлагается в температурной области, сопоставимой с той, в которой образец поглощает водород:



Неустойчивый нейтральный, а поэтому подвижный гидрид вызывает агломерацию платины. Напротив, когда цеолит прогревают в кислороде, комплекс сохраняет свою структуру (бипирамида) вплоть до 200°С. Аммиак, выделяющийся при разложении комплекса при температуре выше 250°С, не адсорбируется на цеолите. Окисленный комплекс остается ионосвязанным с поверхностью цеолита, и при восстановлении водородом образуется высокодисперсная платина. Вода благоприятствует подвижности окисленного комплекса. В частности, вода, образующаяся в процессе восстановления большой (5 г) навески образца, ухудшает дисперсность платины по сравнению с получаемой для малой (0,4 г) навески. Этим, по мнению авторов [48], объясняется различие в размерах частиц платины в промышленном катализаторе SK-200 (средняя дисперсность) [91] и в том же

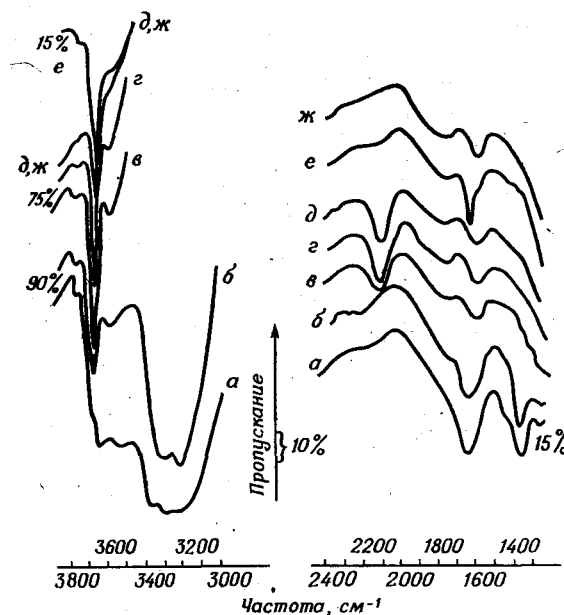
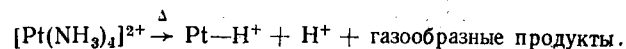


Рис. 10-2. ИК-спектры цеолита $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \cdot \text{NaY}$ после обработки в различных условиях [95].

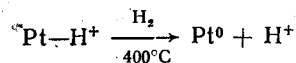
а — отщипка при комнатной температуре; б — д — прогревание в вакууме (10^{-4} мм рт. ст.) 1,5 ч при 200°С (б), 300°С (в), 400°С (г) и 500°С (д); е — обработка водородом ($p_{\text{H}_2} = 30$ мм рт. ст.) 0,4 ч; ж — после обработки водородом 2-часовое вакуумирование при 500°С.

катализаторе, приготовленном в лаборатории (высокая дисперсность) [11].

Миначев, Казанский и сотр. [95] исследовали ИК-спектры цеолита $[Pt(NH_3)_4]^{2+}\cdot NaY$ (7,0% Pt, $SiO_2/Al_2O_3 = 4,2$), обработанного в различных условиях (рис. 10-2). Нагревание цеолита в вакууме при температурах выше $350^\circ C$ вызывает полное разрушение аммиачных комплексов, о чем свидетельствует исчезновение некоторых валентных ($3200\text{--}3400\text{ см}^{-1}$) и деформационных колебаний молекул NH_3 (кривые *a*—*г*). При этом образуются поверхностные OH-группы, дающие полосу около 3657 см^{-1} . В спектрах (*a* и *г*), снятых после прогрева цеолита при 300 и $400^\circ C$, появляется новая полоса при 2120 см^{-1} , интенсивность которой не уменьшается даже после вакуумирования при $500^\circ C$ (кривая *e*). В водороде эта полоса устойчива до $250^\circ C$. При более высоких температурах прогрева образца полоса исчезает и одновременно увеличивается концентрация OH-групп и H_2O (кривая *д*). Полоса при 2120 см^{-1} типична для валентных колебаний связей Pt—H [96]. Полагают, что распад аммиачного комплекса при нагреве в вакууме сопровождается образованием поверхностного гидрида платины, несущего единичный положительный заряд:



О наличии заряда свидетельствует способность платины к дальнейшему восстановлению водородом, приводящему к образованию новых OH-групп:



Комплексы Pt— H^+ , по-видимому, жестко локализируются в определенных положениях структуры цеолита, поэтому создаются предпосылки для образования более высокодисперсного металла при дальнейшем восстановлении, чем в случае распада исходных комплексов $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ в атмосфере H_2 [48]. Дисперсность платины в цеолитных катализаторах, которая определяет их разную каталитическую активность, зависит от условий предварительной обработки [48, 95].

Среда, в которой проводится термообработка образцов до восстановления (вакуум, азот, воздух и т. д.), влияет на размеры кристаллов образующейся платины и в пропиточных платиноцеолитных катализаторах. Это обусловлено, очевидно, образованием при разложении соединений платины различных продуктов, например PtO_2 и PtH , отличающихся по подвижности и способности восстанавливаться водородом.

Выводы, сделанные для цеолитов, содержащих Pt, были подтверждены при исследовании палладиевых [49, 50, 97, 98, 99], серебряных [57, 58, 90, 99], медных [81, 87], никелевых [30, 52, 54—57,

73, 81, 82, 88, 89, 100—109] катализаторов на основе цеолитов A, X, Y, морденита и эрионита (см. табл. 10-1 и 10-2). Во всех случаях при восстановлении образцов наблюдалась миграция металлов из объема кристаллов цеолитов на их внешнюю поверхность и образование фазы массивных металлов. Интенсивность миграции зависела от структуры цеолита, его состава и природы металла. Важно отметить, что в процессе восстановления катионов и миграции металлов заметно меняется локализация невосстановленных ионов M^{n+} и остаточных ионов Na^+ .

Миначев и сотр. [99], используя метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, нашли, что интенсивность линий Ag $3d$ и $4d$ в спектрах Ag-NaY при восстановлении растет. Это свидетельствует о миграции серебра, которая сопровождается снижением интенсивности линий Na $2p$ (рис. 10-3). Поскольку при этом интенсив-

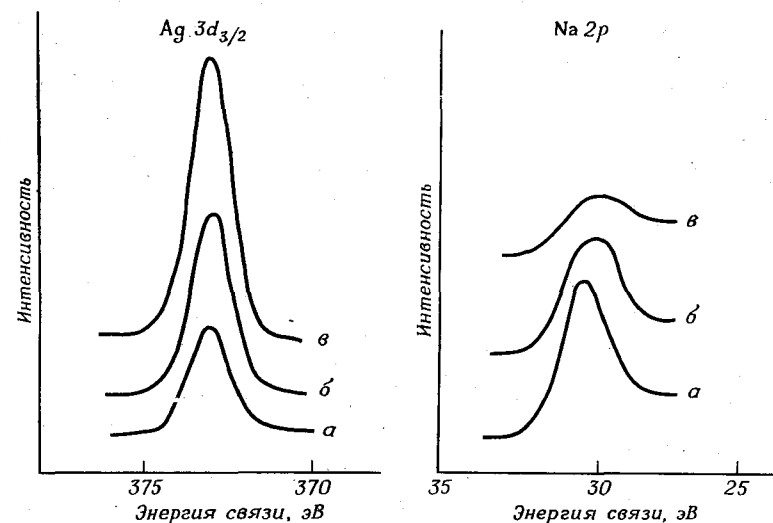
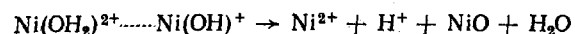


Рис. 10-3. Изменение интенсивности линий Ag $3d_{3/2}$ и Na $2p$ в рентгеновских фотоэлектронных спектрах цеолита $0,42\%Ag\cdot NaY$ ($SiO_2/Al_2O_3 = 3,4$) в процессе его восстановления [99].

a — исходный образец; *b* — после восстановления при $200^\circ C$, *c* — после восстановления при $300^\circ C$.

ность линий, соответствующих элементам каркаса цеолита (Si, Al), не менялась, сделан вывод, что уменьшение концентрации натрия в приповерхностном слое связано с диффузией ионов натрия в объем кристаллитов на декатионированные участки структуры, вероятно, на те места, которые занимали катионы серебра. Аналогичные явления наблюдаются и при восстановлении цеолита $[Pd(NH_3)_4]^{2+}\cdot NaX$ [99]. Подобные перемещения катионов могут оказывать существенное влияние на каталитические свойства соответствующих образцов.

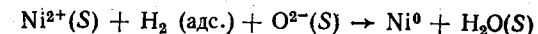
Процесс восстановления катионов металлов в цеолитах связан с миграцией ионов в структуре. Катионы в цеолитах могут располагаться в различных участках, заселенность которых зависит от числа ионов M^{n+} и условий обработки кристаллов. Так, в цеолитах типа фожазита ионы Ni^{2+} распределяются по местам S_I , S_{II} , S'_I , S'_{II} [110–112]. С увеличением степени дегидратации число ионов никеля, занимающих места S_I (гексагональные призмы), возрастает, однако оно не может превысить 12 катионов на элементарную ячейку [112] (для образцов, полученных из цеолита NaY). В цеолитах Ni-CaX, где места S'_I и S'_{II} заселены Ca^{2+} , катионы Ni^{2+} , по-видимому, также размещаются предпочтительно в местах S_I [113]. В процессе термообработки кристаллов, наряду с дегидратацией цеолитов и определенной локализацией катионов металлов в структуре, происходят реакции, оказывающие влияние на координационное окружение M^{n+} , а также их химическое состояние. Согласно данным ИК-спектроскопии [114], после дегидратации при 150–200°С в вакууме никель в цеолите 35%Ni-NaA существует в форме $Ni(OH_2)^{2+}$. Если дегидратация проводится при температуре выше 200°С, $Ni(OH_2)^{2+}$ исчезает без появления в ИК-спектрах полос поглощения, обусловленных OH-группами. После обработки цеолита при 450°С полосы, обусловленные молекулами H_2O , не наблюдаются и никель присутствует в виде Ni^{2+} . Напротив, дегидратация 35%Ni-NaX уже при 100°С приводит к появлению полос $Ni(OH)^+$ и Si-OH, которые образуются в результате диссоциации молекул H_2O под действием электростатического поля Ni^{2+} и последующей реакции H^+ с атомами кислорода скелета [114]. Кроме того, в спектре наблюдается полоса $Ni(OH_2)^{2+}$. При 300°С полосы, обусловленные $Ni(OH)^+$ и $Ni(OH_2)^{2+}$, частично исчезают и появляется полоса протона, локализованного внутри кубикооктаэдра. Предполагается, что эти изменения связаны с дегидроксигенированием цеолита, которое протекает по схеме



Таким образом, в ионообменных цеолитах типа фожазита никель может присутствовать в виде катионов Ni^{2+} , $Ni(OH)^+$ и NiO, которые могут находиться в больших и малых (менее доступных для водорода и других молекул) полостях фожазита. Кроме того, указанные формы никеля имеют разную способность к восстановлению водородом до металла. Поэтому после обработки цеолитов до металла восстанавливается лишь часть никеля, а часть остается в виде Ni^{2+} [51–55] (см. табл. 10-2).

Герд и Поуп [115] попытались определить различие в способности к восстановлению водородом ионов Ni^{2+} , расположенных в различных местах кристаллической решетки цеолита типа X [115]. С этой целью они исследовали кинетику поглощения водорода образцами Ni-NaX с SiO_2/Al_2O_3 , равным 2,46, и степенью обмена Na^+ на Ni^{2+} от 2,2 до 63,6%. Установлено, что в начальный период

восстановления водород поглощается быстро, затем адсорбция идет медленно (этот участок кинетических кривых — прямолинейный). Начальная скорость восстановления не зависит от температуры и давления водорода (> 7,5 мм рт. ст.), и реакция имеет первый порядок по Ni^{2+} . Авторы [115] предложили следующий механизм быстрого восстановления: 1) хемосорбция водорода на ионах никеля в неко-



тором кристаллографическом участке S; 2) восстановление этих ионов и 3) миграция и агрегация атомов никеля.

Скорость медленного процесса не зависит от давления водорода и степени обмена Na^+ на Ni^{2+} (при расчете на единицу веса никеля). Эти результаты согласуются с предположением, что медленный процесс определяется диффузией ионов никеля из участков, где электростатическое окружение делает восстановление менее предпочтительным, в другие участки кристаллической решетки. Герд и Поуп [115] полагают, что катионы никеля, занимающие места S_{II} , восстанавливаются быстрее других. Однако Эгертон и Виккерман [113] исследовали магнитные свойства цеолитов Ni-NaA, Ni-NaX, Ni-CaY и Ni-NaY до и после обработки водородом и пришли к выводу, что у тетраэдрически координированных катионов Ni^{2+} способность к восстановлению меньше, чем у октаэдрически координированных, т. е. расположенных в местах S_I . Аналогичное явление наблюдалось в случае ионов Fe^{2+} . По данным [116], после откачки при 400°С в цеолите 0,65 Fe-NaY ионы Fe^{2+} находятся в местах с четверной координацией и этот цеолит не восстанавливается водородом при 400°С. В то же время Fe-CaX, дегидрируемый при 360°С, не дает спектра, характерного для иона Fe^{2+} с четверной координацией, и цеолит восстанавливается водородом при 360°С [117]. Таким образом, зависимость восстанавливаемости различных катионов до металлов от структурных параметров необходимо исследовать дополнительно.

Полученные к настоящему времени экспериментальные данные показывают, что на процесс восстановления цеолитов влияют не только температура, давление водорода и продолжительность обработки [81], но и состав кристаллитов [51, 52, 113] и условия предварительной обработки.

Поскольку не все катионы переходных металлов восстанавливаются одновременно, возникает вопрос: меняется ли скорость их восстановления в цеолитах во времени, например, вследствие образования первых порций металлов (Ni, Pt и др.), которые могут активировать H_2 ? Это особенно важно, если образцы содержат катионы нескольких переходных металлов, которые в общем случае могут оказывать существенное влияние на свойства друг друга, расположение в кристаллической решетке и легкость восстановления до металлов.

Данные работы [115] показывают, что продукты восстановления цеолитов Ni-NaX не оказывают каталитического действия на реакцию катионов никеля и водорода. Другие системы в этом отношении, по-видимому, не изучались.

Известно, что некоторые металлы влияют на легкость и глубину восстановления ионов или соединений других металлов. Например, платина и палладий, введенные в цеолиты, значительно снижают температуру образования Ni⁰, Co⁰ и других металлов [47, 118]. Так, катионы Co²⁺ в цеолитах типа Y восстанавливаются H₂ с трудом и при температурах выше 350–380°С, в то время как при аналогичной обработке образцов CoY, содержащих небольшие количества платины или палладия, ферромагнитный Co⁰ образуется уже при 250–350°С [47, 118]. Аналогичные результаты получены при исследовании активации процесса восстановления окислов металлов различными добавками [119–122]. В частности, Новак и Корос [119] показали, что небольшие (0,01%) количества платины значительно снижают температуру восстановления NiO; такое же влияние оказывают добавки Cu, Pd, Rh, Os, Ir [122]. Объясняется это диссоциативной адсорбцией водорода на платине или палладии и последующим восстановлением катионов или окислов металлов атомарным водородом. Таким образом, металлцеолитные катализаторы, полученные как ионным обменом, так и пропиткой, можно модифицировать и при мягком восстановлении получать металлы в высокодисперсном состоянии.

Галлезот и Имелик [50] исследовали структуру цеолита Y состава Pd_{12,5}Na_{19,5}H_{11,5}Al₅₆S₁₃₆O₃₈₄ (10% Pd) до и после восстановления водородом и пришли к выводу, что обработка этого цеолита водородом при 25°С приводит к образованию атомов палладия, локализованных внутри содалитовых полостей. При температурах 200–300°С эти атомы мигрируют на внешнюю поверхность цеолита, где образуют частицы диаметром ~20 Å. Полагают, что диффузия атомов на поверхность кристаллов цеолита не сопровождается их агрегацией в больших полостях, так как из содалитовых полостей с окнами размером ~2,3 Å они проходят в сильно активированном состоянии ($d_{Pd^0} = 2,74 \text{ \AA}$). Поэтому активированные атомы могут быстро пересекать большие полости фожазита и через их достаточно широкие окна выходить на поверхность цеолитных кристаллов. Аналогичный механизм перемещения никеля в цеолите Ni-NaY предложен также авторами работы [89]. Расчет длины свободного пробега и коэффициента диффузии атомов никеля в цеолите типа Y позволил сделать вывод [89], что большая часть Ni⁰ может мигрировать на внешнюю поверхность фожазита без образования кристаллитов металла. Не исключается, однако, что некоторая часть Ni⁰ агрегирует внутри полостей в небольшие кластеры, которые в зависимости от условий могут либо оставаться в этих полостях, либо постепенно мигрировать на поверхность кристаллов цеолита.

При низкотемпературном восстановлении поверхностная диффузия сильно замедляется и получаются металлы с более высокой дисперсностью. Диффузию атомов и небольших частиц металлов можно ингибировать также, добавляя к катализаторам различные невосстанавливаемые соединения. Например, Лоусону и Рейсу [89] удалось в значительной степени предотвратить рост кристаллитов никеля в катализаторе 1%Ni-NaY, добавив окись хрома (из карбонила) к цеолиту перед его восстановлением. Причины такого влияния Cr₂O₃ полностью не выяснены, но сам факт стабилизации дисперсности металла и повышения устойчивости катализатора к ядам представляет большой интерес.

Свойства изолированных атомов металлов изучены мало [11, 48–50]. При атомарной дисперсности платина обладает большей устойчивостью к отравлению серой [11]. Атомы палладия, полученные восстановлением цеолита Pd-HNaY водородом при 25°С, не хемосорбируют ни водород, ни кислород [49, 50], и в этом отношении они резко отличаются от массивного металла и частиц Pd на различных носителях. Другой важный результат — сильное воздействие твердого тела на электронное состояние палладия. Атомы Pd⁰ локализованы в цеолите Y вблизи льюисовских кислотных центров, которые оттягивают к себе их 4d-электроны [5]; в результате этого некоторая часть атомов Pd⁰ превращается в ионы Pd⁺, обнаруженные методом ЭПР [49]. Электронодефицитное состояние маленьких кластеров платины в цеолитах, содержащих двух- и трехзарядные катионы, отметили Далла Бетта и Будар [48]. По их мнению, под воздействием электрофильных носителей электронная конфигурация платины становится похожей на конфигурацию иридия, и соответствующие катализаторы проявляют повышенную активность в гидрировании этилена (табл. 10-3).

Несмотря на одинаково высокую дисперсность платины в катализаторе 0,54% Pt-NaY, активность его в 4–5 раз ниже, чем у других платиноцеолитных катализаторов. По-видимому, из-за низкой кислотности и слабых электростатических полей катионов натрия цеолит NaY оказывает слабое влияние на электронное состояние платины, и свойства этого катализатора не отличаются от свойств Pt/SiO₂. Большая активность заряженных платиной фожазитов, содержащих многозарядные катионы, может объясняться, вероятно, и другими причинами.

Таблица 10-3

Активность платиновых катализаторов в гидрировании этилена [48] (–84°С; 1 атм; 23 мм рт. ст. C₂H₄; 152 мм рт. ст. H₂; 585 мм рт. ст. He)

Катализатор	H/Pt	N, 10 ³ с ^{-1а}
0,54% Pt-NaY	1,4	5,34
0,59% Pt-CaY	1,34	25,0
0,6% Pt-MgY	1,4	23,3
0,5% Pt-P3Э-Y	1,4	20,3
0,53% Pt/SiO ₂	0,56	6,31

^а N — производительность Pt-центров.

Аналогичное влияние носителя наблюдалось также при гидрировании бензола лишь для твердых тел, которые обладают сильными электроноакцепторными свойствами [98]: $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, HY , LaY , CeY , MgY и CaY . Исследование электронного состояния металла с помощью ИК-спектров адсорбированной CO показало, что Pd на алюмосиликате или цеолите HY имеет дефицит электронов по сравнению с нанесенным на SiO_2 или Al_2O_3 . В результате взаимодействия с носителем электронная конфигурация Pd модифицируется таким образом, что он становится похожим на Rh , и катализаторы — Pd на $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ или кислотных цеолитах — проявляют повышенную активность в гидрировании бензола. При этом, чем меньше частицы металла, тем сильнее влияние одного и того же носителя [98].

Важная и сложная проблема взаимного влияния и взаимодействия металлических и кислотных (а также других) центров в металлцеолитных катализаторах имеет общее значение для гетерогенного катализа в целом. Ричардсон [52] нашел, что в бифункциональной активности никельфожазитовых катализаторов в изомеризации n -гексана никелевые металлические центры и кислотные центры различных форм цеолита Y действуют независимо, вклады их аддитивны, взаимного влияния указанных центров не наблюдается. Частицы никеля в изученных катализаторах имели размер около 100 \AA и располагались на внешней поверхности кристаллитов цеолитов, т. е. вдали от кислотных центров, локализованных главным образом в полостях структуры фожазита. Поэтому нельзя считать, что данные Ричардсона противоречат данным цитированных выше работ. В общем случае характер взаимодействия металла с носителем может, очевидно, зависеть от природы металла, размера и локализации его частиц, структуры и состава цеолита.

Каталитические свойства металлов в цеолитных катализаторах зависят не только от электронного состояния металлов, но и от доступности их частиц для реагирующих молекул, размера и топографии кристаллитов. Известно, например, что цеолиты Ni-NaA и Ni-NaX , восстановленные водородом, активны в гидрировании бензола [54, 100, 108, 123, 124] и дегидрировании циклогексана [108, 124] при атмосферном давлении. Напротив, контакты, приготовленные из цеолитов Ni-NaY , в тех же условиях практически не ускоряют эти реакции [94, 100, 108, 124]. Аналогично Ni-CaY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4,2$), восстановленный водородом при 450°C , мало активен в гидрировании и гидроизомеризации бензола, а Ni-NaY , содержащий то же количество Ni (7,2%), после обработки в идентичных условиях селективно и нацело гидрировал C_6H_6 в циклогексан при 200°C и давлении 30 атм [82]. Цеолиты, неактивные в гидрировании бензола, катализировали восстановление ацетона [100]. Эти результаты указывают на то, что металлические центры в цеолитах неоднородны. Действительно, по данным [52], в цеолитах типа Y имеются два типа никелевых центров. Центры первого типа (35% общего числа

центров) наиболее активны, они ведут гидрогенолиз n -гексана; центры второго типа участвуют в изомеризации и гидрокрекинге n -гексана и гидрировании бензола.

Влияние размера частиц металла на свойства металлцеолитных катализаторов изучено мало. Согласно данным Пенчева и др. [125], каталитическая активность цеолитов типа A и X в расчете на единицу веса восстановленного металла уменьшается с увеличением диаметра кристаллитов никеля (рис. 10-4). Следует иметь в виду, что размер частиц металла может меняться под влиянием реакции в связи с увеличением подвижности отдельных атомов. Частицы

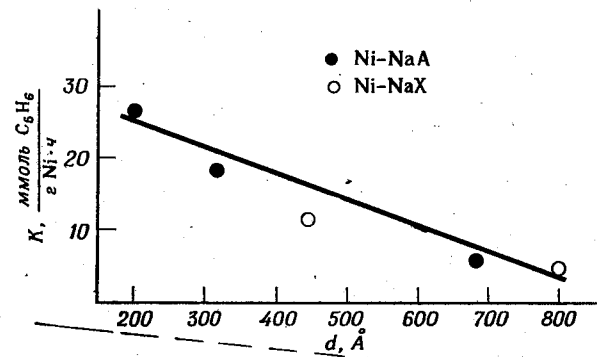


Рис. 10-4. Зависимость каталитической активности цеолитов типа A и X в гидрировании бензола от размера кристаллов никеля.

металла могут в ходе реакции и укрупняться, и уменьшаться. Например, в процессе гидроизомеризации бутена-1 на Pd -графитовом катализаторе даже при 40°C размер кристаллов палладия увеличился от 65 до 1300 \AA [126]. Рубинштейн и сотр. [127] обнаружили явление каталитической коррозии — увеличение дисперсности частиц никеля в Ni-ZnO -катализаторах, использованных в реакции дегидрирования циклогексана. В результате воздействия реакционной системы может меняться и число активных центров. Поэтому очень важно исследовать физические свойства катализаторов не только до проведения реакции, но и после нее.

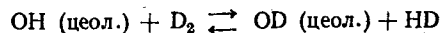
Если в цеолите присутствуют катионы двух переходных металлов, то восстановление их может при благоприятных обстоятельствах привести к образованию кристаллов сплавов. Рима и др. [73] первыми наблюдали это явление. При обработке Ni-Cu , Ni-Cd и Ni-Ag -фожазитов типа Y водородом при 550°C получались катализаторы, содержащие сплавы металлов на поверхности цеолитных кристаллов. Для двух других цеолитов строгих доказательств образования сплавов не приведено. Отмечается, однако, что восстановление Ni-CdY не сопровождалось выделением кадмия, хотя обычно при 550°C он улетучивается из Cd -фожазитов, образуя кадмиевое

зеркало на стенках кварцевого реактора. Эти наблюдения согласуются с данными Йетса [57]. Следовательно, можно считать, что в данном цеолите кадмий и никель образуют сплав. Образование сплава оказывает большое влияние на свойства соответствующих катализаторов [73]. Так, на цеолите, содержащем только никель, *n*-гексан подвергается ступенчатому гидрогенолизу, в результате которого образуются метан и *n*-парафины с меньшим, чем у C_6H_{14} , молекулярным весом. В присутствии же цеолита, содержащего сплав никеля с медью, протекает преимущественно изомеризация в метилпентаны и небольшое количество 2,2-диметилбутана. Этот катализатор отравляется тиофеном, а пиридин, яд бифункциональных контактов, не действует. Следовательно, изомеризация гексана идет, вероятно, на поверхности кристаллов сплава. Аналогичная картина наблюдается и в случае цеолита, содержащего сплав никеля с серебром. В целом тип конверсии *n*-гексана на таких катализаторах сходен с наблюдаемым на платиноцеолитных катализаторах. Эти результаты говорят о больших возможностях модифицирования металлцеолитных систем.

Таким образом, состояние металлов в цеолитах зависит от многих факторов, основные из которых рассмотрены выше.

Катионообменные цеолиты, восстановленные водородом, содержат структурный водород. Гидроксильные группы, образующиеся при восстановлении цеолитов водородом, отличаются по свойствам от OH-групп в декатионированных модификациях. Так, в образцах Cu^0Y они обладают большей термической стабильностью, чем в HY [128].

В частично восстановленных цеолитах OH-группы стабилизируют катионы Cu^{2+} . В полностью восстановленных образцах, как предполагают, под воздействием воды, выделяющейся при восстановлении, образуются своеобразные ультрастабильные цеолиты. Полное дегидроксилирование Cu^0Y наблюдалось при температурах выше $650^\circ C$ [128]. Туркевич и Оно [129] также отметили, что на восстановленном катализаторе $Pd-NH_4Y$ крекинг кумола протекает даже после его обработки при высоких температурах, когда цеолит без палладия становится неактивным. Миначев и сотр. [130] исследовали подвижность водорода OH-групп металлцеолитных катализаторов методом изотопного обмена с дейтерием (табл. 10-4). В отличие от NaY и декатионированного цеолита, на которых реакция



шла с заметной скоростью уже с $250-300^\circ C$, на металлсодержащих катализаторах обмен протекал уже при комнатной температуре, причем скорости обмена на образцах, содержащих платину, более чем на порядок выше наблюдавшихся для $Ni-NaY$. Увеличение скорости гетерообмена против дейтерия в металлцеолитных катализаторах связано, по-видимому, как с активацией дейтерия восстановленными

металлами, так и с возрастанием скорости миграции его по поверхности.

Изотопным обменом с дейтерием можно определить долю OH-групп, находящихся в непосредственной близости к платине, и рассчитать размер кластеров платины [48]. Основываясь на этих данных, нельзя, однако, сделать определенные выводы о влиянии металла на кислотность гидроксильных групп. Пенчев и др. [131] определяли протонную кислотность цеолитных катализаторов потенциометрическим титрованием метилатом калия в безводном диметилформамиде [131] и установили, что при введении в CaY 0,4% платины кислотные свойства цеолита не меняются. Здесь требуются дополнительные исследования.

Современные представления о формировании металлцеолитных катализаторов, восстановлении катионов, взаимодействии центров различной природы, связи каталитической активности с размером частиц во многих отношениях недостаточно адекватны. Необходимо разработать более совершенные способы определения дисперсности различных металлов, надежные методы анализа сплавов на цеолитах, изучить влияние различных реакционных систем на размеры кристаллов металлов и характер их активных центров и др.

Активация и модифицирование металлцеолитных катализаторов. В многокомпонентных контактах каталитические функции цеолитов и введенных компонентов могут проявляться одновременно. Поэтому, хотя свойства металлсодержащих цеолитов могут меняться в зависимости от условий их обработки и использования, видимо, следует различать катализаторы, в которых цеолиты являются «инертными» носителями, и полифункциональные катализаторы, в которых каталитическая активность цеолитного компонента проявляется. Способы активации и модифицирования контактов этих двух типов могут отличаться.

Если цеолиты выполняют роль инертных носителей, основное внимание уделяется влиянию условий обработки на активный компонент катализатора. В частности, металлцеолитные катализаторы гидрирования, дегидрирования, окисления, полученные пропиткой

Таблица 10-4

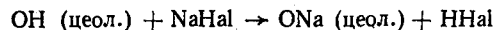
Концентрации OH-групп и скорости реакции гетерообмена против дейтерия для некоторых цеолитных катализаторов

Образец ^a	Концентрация OH-групп, ммоль/г	Скорость реакции обмена, 10^{-3} моль D_2 /моль OH·мин
NaY	0,2—0,4	1(300°C)
DkY ^b	1,2—1,7	0,8(300°C)
0,5% Pt- NaY	0,2	1,2(20°C)
6% Ni- NaY	0,77	0,04(20°C)
9% Ni- NaY	1,3	0,028(20°C)
0,5% Pt/алюмосиликат	0,9	0,8(20°C)

^a Катализаторы получены полным обменом (алюмосиликатный — пропиткой) и восстановлением водородом.

^b DkY — декатионированный цеолит типа Y , приготовлен из NH_4NaY .

или адсорбцией из газовой фазы, активируют в условиях, обеспечивающих тонкое диспергирование металла. Образцы, приготовленные ионным обменом, после восстановления металла обрабатывают раствором бикарбоната натрия [132] либо галогенидом щелочного металла при 150–800°С [133], чтобы нейтрализовать кислотные центры и повысить селективность и стабильность катализатора. При обработке галогенидом депротонирование цеолитов происходит, очевидно, в результате твердофазовой реакции типа:



Рабо и сотр. [134] наблюдали, что при улетучивании галогеноводорода структура цеолитов сохраняется.

Активность металлцеолитных катализаторов в значительной мере определяется условиями предварительной обработки и восстановления. Миначев и др. [135] нашли, что изменение температуры восстановления ионообменного контакта 0,6% Pt-NaY в интервале 200–400°С не влияет на его активность в гидрировании этилена (рис. 10-5). Если же температура восстановления превышает 400°С, актив-

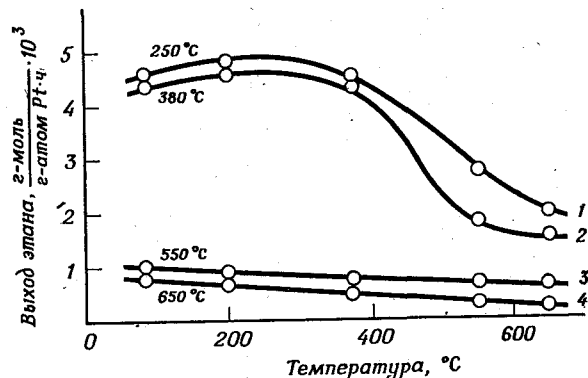


Рис. 10-5. Зависимость активности катализатора 0,6% Pt-NaY в гидрировании этилена от температуры восстановления [135]. Рядом с кривыми указана температура предварительной обработки цеолита воздухом.

ность катализатора резко снижается, а после восстановления при 550–600°С он становится практически неактивным. Такая зависимость наблюдается для образцов, обработанных перед восстановлением воздухом при 250–380°С. Активность катализаторов, прогретых на воздухе при 550–650°С, практически не зависит от температуры восстановления (рис. 10-5, кривые 3 и 4). Эти явления связаны, очевидно, с изменением размеров частиц платины [84]. Активность катализатора 0,6% Pt-NaY в гидрировании этилена сильно зависит от температуры предварительной обработки цеолита воздухом (рис. 10-6). Прогревание при 450–600°С приводит к менее активным ката-

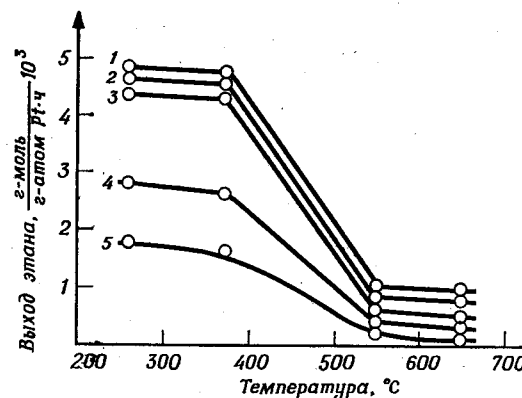


Рис. 10-6. Зависимость активности катализатора 0,6% Pt-NaY в гидрировании этилена от температуры обработки воздухом перед восстановлением водородом (30°С, молярное соотношение $\text{H}_2 : \text{C}_2\text{H}_4 = 6$) [135].

Температура восстановления, °С: 1 – 200; 2 – 380; 3 – 100; 4 – 550; 5 – 650.

лизаторам независимо от температуры последующего восстановления водородом. Предполагается, что высокотемпературная обработка воздухом способствует миграции ионов платины в экранированные места S_1 структуры фожазита, поэтому после восстановления эти атомы платины не участвуют в катализе.

Влияние вида обработки металлцеолитных систем на их активность зависит от характера реакции и условий использования катализаторов. Активность содержащих платину цеолитов типа X в дегидрировании циклогексана при всех температурах восстановления в интервале 300–450°С одинакова (табл. 10-5) [194]. Замещение Na^+ в цеолите на Ca^{2+} не влияет на активность катализаторов. Изменение условий обработки образцов до восстановления (образцы 3–5) также не сказывается на их активности. Существенное значение имеет природа соединения платины, использованного при ионном обмене, и содержание металла. Катализаторы, полученные из цеолитов, содержащих $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, оказались менее активными. По-видимому, для разных реакций оптимальные размеры частиц металла различны.

Обработку полифункциональных цеолитных катализаторов проводят в условиях, обеспечивающих оптимальную активацию всех компонентов. Металлцеолитные контакты, полученные ионным обменом, сначала дегидратируют в токе азота, воздуха или водорода до содержания остаточной воды менее 2%, а затем восстанавливают водородом при атмосферном или повышенном давлении. Миначев и сотр. [136], исследуя влияние условий обработки катализатора 0,5% Pd-CaY на его активность и селективность в реакции изомеризации *n*-гексана, нашли оптимальные условия активации: 5-часовая обработка воздухом при 380°С и 10-часовое восстановление водо-

Таблица 10-5

Зависимость активности платиноцеолитных катализаторов (0,53% Pt) в дегидрировании циклогексана от состава цеолита, содержания Pt и способа приготовления [94] (1 атм, 300°С, $V=2,5 \text{ ч}^{-1}$, $\text{H}_2:\text{C}_6\text{H}_{12}=5:1$, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2,2$)^а

Катализатор	Соединение платины, использованное при ионном обмене	Степень превращения циклогексана в бензол (%)		
		при температуре восстановления катализатора водородом, °С		
		300	400	450
NaX	Pt(NH ₃) ₆ Cl ₄		36	37
0,74 Ca-NaX	Pt(NH ₃) ₆ Cl ₄	36	36	37
0,91 Ca-NaX	Pt(NH ₃) ₆ Cl ₄	37	38	36
0,91 Ca-NaX	Pt(NH ₃) ₆ Cl ₄	34	37	35
0,91 Ca-NaX	Pt(NH ₃) ₆ Cl ₄	34	37	36
0,91 Ca-NaX ^б	Pt(NH ₃) ₄ Cl ₂		22	
0,91 Ca-NaX ^в	Pt(NH ₃) ₆ Cl ₄		46	48

^а Здесь и далее V — объемная скорость.
^б 0,50% Pt.
^в 1,80% Pt.

родом при атмосферном давлении и 250–400°С. При более низких температурах палладий восстанавливается не полностью, в результате чего дегидрирующая и общая активность катализатора падает. Снижение активности контакта после восстановления при высоких температурах (400–550°С) связывают с уменьшением степени дисперсности металлического палладия и изменением характера кислотности цеолита (переход части брэнстедовских центров в льюисовские).

Условия активации могут зависеть от способа приготовления катализатора. Так, 0,7% Pt-CaX, полученный пропиткой порошкообразного CaX спиртовым раствором платинохлористоводородной кислоты, проявляет максимальную активность в изомеризации *n*-пентана после восстановления водородом при 475–480°С [137]. Контакты на основе гранулированных цеолитов без связующего, в которые платину вводят пропиткой или ионным обменом, рекомендуется восстанавливать водородом при 370°С (но после прогрева при 500°С) [138]. Катализатор с почти атомарной платиной, обладающий повышенной стойкостью к отравлению соединениями серы получают

прогреванием катионообменного 0,5% Pt-CaY на воздухе при 500°С с последующим восстановлением водородом при 300°С [11].

Катализаторы изомеризации *n*-алканов на основе платины и фозитов, содержащих катионы редкоземельных элементов, обнаруживают высокую активность лишь после дегидратации и восстановления их в токе водорода при низких температурах (300°С) [139]. Если предварительное прогревание и восстановление проводятся при высоких температурах, активность катализатора понижена, но ее можно повысить, добавляя к сырью (*n*-пентан) изопропиловый спирт или обрабатывая контакты водяным паром [139]. Здесь условия активации влияют сильнее на состояние цеолитной основы катализатора, чем металлического компонента. Этот вывод подтверждает также следующее наблюдение [140]: восстановление водородом при высокой температуре катализаторов с РЗЭ после обработки паром не влияет на их активность.

Активацию металлцеолитных катализаторов гидрокрекинга проводят в условиях, близких к применяемым для активации катализаторов изомеризации. Активность и селективность этих катализаторов увеличиваются, если перед восстановлением их обрабатывают сероводородом [141]. Аналогичные результаты получаются при добавлении к сырью галогенсодержащих соединений, например алкил- и арилхлоридов, перхлоруглеводородов [142]. Металлцеолитные контакты реакций углеводородов проявляют лучшие активность и селективность после обработки их основаниями Льюиса (азот- и фосфорсодержащими соединениями) [143].

Обработка аммиаком платиноцеолитного катализатора повышает его активность в процессах ароматизации *n*-алканов на 40%, а в процессах изомеризации — на 20%. Вызывается это, вероятно, модифицированием части активных центров, которые в цеолитных катализаторах в общем неоднородны. В связи с этим становится понятным, почему возрастает селективность, а также увеличивается срок службы некоторых катализаторов после их предварительного регулируемого закоксовывания с целью дезактивации чрезмерно активных центров. Так, по данным работы [144], после ускоренного закоксовывания (>2% кокса) катализатор гидрокрекинга работал при постоянной температуре больше 4 месяцев. Таким образом, вид предварительной обработки металлцеолитных катализаторов существенно влияет на их свойства и в значительной степени определяет условия эксплуатации, обеспечивающие максимальную эффективность катализатора.

Стабильность металлцеолитных катализаторов и их регенерация. Металлцеолитные катализаторы обычно используют в процессах, проводимых под давлением водорода, и при этих условиях они проявляют высокую стабильность. Так, активность катализатора изомеризации *n*-алканов MB-5390 (SK-100) на основе цеолита типа Y не снизилась после 2000 ч работы [8]. При испытании контакта Pt-CaHY в изомеризации *n*-гексана в течение более 2500 ч изме-

нения его свойств не наблюдалось [145]. Палладийцеолитный катализатор гидрокрекинга проработал без регенерации более двух лет [146]. Поведение этих катализаторов зависит от содержания соединений серы в сырье [8].

Катализатор Pt-CaY, в который платина (0,5%) введена ионным обменом в виде катиона $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$, характеризуется большей стойкостью к отравлению серой, чем образец такого же состава, полученный пропиткой раствором платинохлористоводородной кислоты [11]. Если активность и селективность катализатора первого типа в изомеризации *n*-гексана при добавлении к углеводороду $10^{-3}\%$ тиофена оставалась неизменной, то активность катализатора второго типа, начиная с момента подачи тиофена, постепенно уменьшалась, и через 24 ч содержание непрореагировавшего *n*-гексана в продуктах возросло на 50%, а выход 2,2-диметилбутана составлял менее 50% начальной величины. Деактивация обоих катализаторов серой при большем ее содержании была обратимой, и после удаления соединений серы из сырья начальная активность восстанавливалась. Необратимое отравление происходило лишь в том случае, когда содержание примесей серы превышало 0,1%. Эти результаты авторы [11] связывают с большей дисперсностью платины в ионообменном катализаторе.

Металлцеолитные катализаторы гидрокрекинга сохраняют активность, если концентрация азот- и серосодержащих соединений в крекируемой фракции не превышает соответственно 0,3 и 5% [147].

Платиноцеолитные катализаторы риформинга также менее, чем катализаторы других типов, чувствительны к азотистым основаниям в сырье. Так, активность платиноцеолитных катализаторов не снижается при добавлении к риформируемой фракции до 0,02% азота (в виде хинолина) в течение 150 ч [14]. Активность обычных катализаторов риформинга (Pt/Al₂O₃) в этих условиях падает (октановое число продукта за 25 ч уменьшилось с 99 до 92).

В работе [148] исследовано влияние сероуглерода и *n*-бутиламина на свойства катализаторов 0,5% Pd-CaY (SiO₂/Al₂O₃ = 4,5) и 0,5 Pd/γ-Al₂O₃·NaI в реакциях дегидроизомеризации циклогексана и изомеризации *n*-гексана. При содержании в углеводороде серы 0,2 мол.% дегидрирующая активность обоих катализаторов снижалась. Изомеризирующая активность Pd/Al₂O₃ при этом не менялась, а активность цеолитного катализатора резко падала. Азотистые основания не влияли на дегидрирующие свойства изученных контактов (при концентрации 0,2 мол.% в углеводороде), но подавляли изомеризирующую активность Pd/Al₂O₃ и не меняли изомеризирующие свойства Pd-CaY. Поскольку известно, что соединения серы избирательно отравляют металлические центры, а азотистые основания так же действуют на кислотные центры, поведение катализатора Pd/Al₂O₃ понятно. Необычные же свойства палладийцеолитного катализатора авторы работы [148] объясняют тем, что его изомеризирующая актив-

ность обусловлена присутствием невосстановленных катионов палладия, локализованных в решетке цеолита, на которые азотистые основания не влияют. Однако такое объяснение представляется малоубедительным. Более вероятно, что *n*-бутиламин адсорбируется преимущественно на ионах кальция и поэтому слабее отравляет кислотные центры цеолита. Чтобы выяснить это, необходимо исследовать поведение ионообменного контакта, полученного из декатионированного цеолита типа Y. Лоусон и др. [89] отмечают, что Cr₂O₃, введенная в катализатор Ni-NaY, препятствует изменению дисперсности металла и тем самым повышает устойчивость катализатора к отравляющему действию соединений серы.

В общем случае стабильность металлцеолитных катализаторов зависит не только от их состава, способа приготовления, активации и модифицирования, но также от природы сырья и условий проведения процесса. Активность большинства катализаторов снижается во времени, чаще всего из-за отложений кокса. Образование кокса на многокомпонентных цеолитных катализаторах вызывается многими причинами, которые детально пока не исследовались.

Регенерацию металлцеолитных катализаторов проводят теми же способами, которые используются обычно для других нанесенных металлических катализаторов. Особое внимание при этом необходимо уделять сохранению кристаллической структуры цеолита и предотвращению дезактивации катализаторов в результате миграции катионов и агрегации кристаллов металлов, а также чрезмерной дегидратации. Различные способы регенерации описаны в патентной литературе, причем они далеко не всегда имеют достаточно общий характер. Ниже приведены некоторые примеры восстановления активности металлцеолитных катализаторов.

Закоксованные катализаторы изомеризации *n*-алканов на основе цеолитов типа Y с 0,5% платины или палладия предлагают реактивировать следующим образом: выжигают отложения кокса, охлаждают до температуры ниже 315°С, проводят частичную гидратацию (равномерно по всей массе контакта) и, наконец, медленно нагревают в атмосфере водорода при 450°С до полного восстановления активности [149]. Особенно важно, чтобы в процессе гидратации вода распределилась в катализаторе равномерно. Добиться этого можно тремя способами: 1) охладив катализатор до комнатной температуры, выдерживают его на воздухе до адсорбции 4–10% H₂O и прогревают до ~80°С, чтобы ускорить диффузию молекул H₂O; 2) проводят первые две операции, а далее катализатор не прогревают, а помещают в сосуд, закрывают и выдерживают до установления равновесия; 3) через катализатор пропускают инертный газ, содержащий определенное количество паров воды, до введения 4–10% H₂O. Активность катализаторов гидрокрекинга углеводородного сырья с высоким содержанием азота (> 0,05%) можно восстановить, обрабатывая их в течение 0,25–16 ч водородом при температуре, на 40°С превышающей температуру

гидрокрекинга, давлении 0–70 атм и подаче водорода 50–2000 нм³/г на 1 м³ катализатора [150].

Катализаторы гидрокрекинга на основе фожазитов и благородных металлов при регенерации кислородсодержащими газами, парциальное давление паров воды в которых превышает 0,035 атм, обнаруживают снижение активности и стабильности в результате агломерации частиц металла [151]. Наиболее активны катализаторы с кристаллами металла примерно 20 Å. Если после окислительной регенерации размер кристаллов превышает 30 Å, то катализатор обрабатывают 0,25–1 ч сероводородом — одним или в смеси с углеводородами и инертными газами при 260–426°С, повторно окисляют при 426–493°С газом, в котором парциальное давление паров воды составляет 0,5–13 мм рт. ст., и обрабатывают водородом при 371–537°С; при этом первоначальная активность катализатора восстанавливается [151].

Катализаторы реакций углеводородов на основе цеолитов типа А, дезактивированные отложениями кокса и соединениями серы, предлагается [152] регенерировать путем обработки газом (Н₂, N₂), содержащим соединения галогенов (НСl, СН₃Сl, ССl₄, *трет*-С₄Н₉Сl), выжигом кокса кислородсодержащим газом и последующим восстановлением водородом. Обработка галогенсодержащими соединениями позволяет полностью удалить серу и предотвратить блокировку пор цеолита ионами SO₄²⁻, которые могут образоваться в процессе окислительной регенерации.

Катализ монофункциональными металлцеолитными катализаторами

При определенных условиях использования металлсодержащие цеолиты выступают как монофункциональные катализаторы, и цеолиты в этом случае можно условно рассматривать как «инертные» носители активных металлов. Поскольку, однако, состояние металлического компонента существенно зависит от состава и структуры кристаллов цеолита, свойства катализаторов в значительной степени определяются типом носителя, как было показано в предыдущем разделе. Теперь мы обсудим результаты, полученные в реакциях гидрирования, дегидрирования, гидродеалкилирования, гидрогенолиза, окисления и некоторых других реакциях.

Гидрирование. Каталитическая активность цеолитов, содержащих различные металлы, при гидрировании достаточно широко исследована на примере реакций олефинов [9, 10, 35, 48, 53, 69, 85, 88, 103, 105, 135, 153–157], цикленов [157, 158], ароматических углеводородов [14, 35, 52, 54, 56, 82, 98, 100, 108, 123–125, 156, 157, 159–163] и кислородсодержащих соединений [164–169]. Активность цеолитов типа X и Y, содержащих металлы VIII группы, в гидрировании этилена при 30°С мало различается [135]. У катализатора Pt-NaY морденит активность

на порядок меньше, чем у Pt-NaY, что объясняется малым эффективным диаметром окон каналов морденита (~5 Å), близким к размеру молекулы этилена (4,4 Å), и диффузионным торможением реакции. Ионнообменный катализатор Pt-NaY активнее образца того же состава, приготовленного пропиткой платинохлористоводородной кислотой. Аналогичные закономерности наблюдались для Pd- и Ni-содержащих цеолитов. В зависимости от природы металла гидрирующая активность катализаторов снижается в следующем ряду: Pt-NaY > Pd-NaY >> Ni-NaY; причем платиновый катализатор вдвое активнее палладиевого, а никелевый при 30°С малоактивен в гидрировании этилена [135].

Миначев и др. [135] подробно изучили влияние условий предварительной обработки и восстановления цеолитов на свойства катализаторов Pt-NaY. О полученных ими результатах уже говорилось выше (см. рис. 10-5 и 10-6). Цеолит 0,62 Co-NaX, восстановленный водородом при 400°С, гидрирует этилен при 50–130°С и атмосферном давлении на 17–82% [155]. Дисперсность металла оказывает существенное влияние на свойства цеолитных катализаторов в реакциях гидрирования. Так, катализатор 0,19% Ni-Na-морденит, содержащий тонкодисперсный никель, малоактивен в гидрировании бутена при 100°С. Заметную активность он проявляет лишь при температурах выше 114°С [88]. Следует отметить, что никельцеолитные катализаторы, как правило, менее селективны в реакциях олефинов, чем другие металлцеолитные катализаторы. Нередко наряду с гидрированием они ускоряют реакции перемещения двойной связи (*цис*–*транс*-изомеризации), а также скелетной изомеризации исходных углеводородов, что, в частности, наблюдалось на примере *n*-бутена [88].

Характерная особенность цеолитных катализаторов — селективность их действия. В работах Вайсса и сотр. [9, 10, 69, 153] показана возможность селективного гидрирования этилена в смеси с пропиленом, пропилен в смеси с изобутиленом, пиперилена в смеси с изопреном. Так, на катализаторе 0,31% Pt-CaA при 343°С единственным продуктом превращения эквимольной смеси C₃H₆ и *изо*-C₄H₈ был пропан (выход ~70%), хотя способность к гидрированию у этих олефинов примерно одинакова [10]. *n*-Олефины (пропилен, бутен-1) гидрировались на указанном катализаторе уже при 25°С. В полости кристаллической структуры цеолита CaA, где локализована платина, молекулы изоолефина не проникают, поэтому они и не гидрируются.

Большой практический интерес представляет удаление пиперилена из изопрена селективным гидрированием на катализаторе Pt-CaA [153]. Для этой цели пригоден также восстановленный цеолит Ni-NaA [170]. В работе [157] рассматриваются активность и селективность никельцеолитных катализаторов в реакциях гидрирования непредельных углеводородов. Образец 3,8% Ni-NaY, полученный катионным обменом, проявляет высокую избирательность (степень превращения *n*-октена составила 81,5%), изоолефины (изоамилен, диизоамилен) и бензол на нем практически не гидрируются, по-

скольку они не могут проникнуть в полости цеолита, где локализована основная часть никеля. Напротив, катализатор 5,8% Ni-NaA приготовленный смешением водной суспензии цеолита NaA с нейтральным карбонатом никеля с последующим восстановлением водородом, гидрирует бензол при 180°С на 66,6%. Степень превращения *n*-бутил- и *втор*-бутилбензолов значительно ниже (30–36%). Циклогексен на последнем катализаторе не гидрируется, но диспропорционируется до бензола и циклогексана на 87% (необратимый катализ Зелинского) [157].

Наиболее подробно свойства металлосодержащих цеолитов исследованы в реакции гидрирования бензола. Последняя имеет важное техническое значение и является удобной модельной реакцией для выяснения зависимости активности катализаторов от природы металлов, типа носителя, состава цеолита, размера кристаллитов металла, изучения характера взаимодействия металлов с цеолитами и т. д.

В табл. 10-6 суммированы результаты работ Миначева и сотр. [158, 160, 162, 163]. Из таблицы видно, что наиболее активны родиевые

Таблица 10-6

Гидрирование бензола на металлцеолитных катализаторах (200°С, 30 атм, $V=0,5 \text{ ч}^{-1}$, $H_2:C_6H_6=5:1$)

Катализатор	SiO ₂		Состав катализатора, %	
	Al ₂ O ₃		циклогексан	бензол
0,5% Pd-NaX	2,5		88,8	11,2
0,5% Pd-CaX			86,0	14,0
0,5% Rh-CaY			97,8	2,2
0,5% Ir-CaY			91,0	9,0
0,5% Pd-CaY	3,4		82,5	17,5
0,5% Pt-CaY			84,6	15,4
0,5% Pd-NaY	4,5		85,3	14,7
0,5% Pd-NaY			87,6	12,4
0,5% Pd-CaY			80,2	19,8
5% Ni-NaY	4,2		98,0	1,0 ^a
5% Re-NaX	2,5		73,3	26,7
5% Re-NaY ^b	5,0		92,4	7,6
5% Re-Na-морденит	10		77,3	22,7

^a 1% метилциклопентана.

^b 210°С, $V=0,4 \text{ ч}^{-1}$, $H_2:C_6H_6=15:1$.

Таблица 10-7

Каталитическая активность палладийсодержащих цеолитов в гидрировании бензола [98]

(140°С, 56 мм рт. ст. C₆H₆, 704 мм рт. ст. H₂)

Катализатор	$N, \frac{\text{ммоль } C_6H_6}{\text{г-атом Pd}}$	$E_a, \text{ ккал/моль}$
2% Pd-NaX	70	11
0,2% Pd-HY	240	
0,62% Pd-HY	240	8,5
1,2% Pd-HY	240	8,5
1,86% Pd-0,70 LaNaY	275	9
2% Pd-0,15 CeNaY	220	8,5
1,77% Pd-0,70 Ce-NaY	280	10
1,84% Pd-0,58 MgNaY	200	10
1,9% Pd-0,70 CaNaY	146	9
1,7% Pd-NaY	118	9
0,9% Pd/SiO ₂	56	
1,4% Pd/MgO	80	
0,5% Pd/Al ₂ O ₃	70	
1,3% Pd/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	245	

катализаторы, далее следуют иридиевые, платиновые, палладиевые, никелевые и рениевые. Увеличение соотношения SiO₂/Al₂O₃ в цеолитах типа фожазита практически не влияет на активность катализаторов. Слабо влияет также природа катиона в цеолите. При небольших степенях превращения бензола природа катиона в цеолите и его состав могут оказывать существенное влияние на активность палладиевых катализаторов [98]. Как видно из табл. 10-7, активность палладийсодержащих фожазитов возрастает в ряду: NaX < NaY < CaY < MgY < CeY ~ HY ~ LaY. В такой же последовательности увеличивается и их кислотность.

Активность палладия (выраженная числом миллимоль бензола, реагирующих в секунду на одном атоме палладия), осажденного на носителе с высокой кислотностью (HY, LaY, CeY, алюмосиликат с 13% Al₂O₃), примерно в четыре раза выше активности катализаторов Pd/Al₂O₃, Pd/SiO₂, Pd/MgO или Pd-NaX. Объясняется [98] это тем, что палладий взаимодействует с носителем, и в результате электронная конфигурация палладия становится похожей на конфигурацию родия и катализаторы проявляют повышенную активность. (Извест-

Таблица 10-8

Гидрирование ароматических углеводородов на металлцеолитных катализаторах [14]

Условия гидрирования	Диэтилбензол						Бензол
	0,5% Pd-NaY			0,5% Pd-CaY			0,5% Rh-NaX
Температура, °С	215	215	215	215	215	215	210
Объемная скорость, ч ⁻¹	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	2,0
Молярное соотношение H ₂ :СН	16	16	16	16	16	16	5
Давление, атм	31	19	8	31	19	4,5	1
Степень превращения, %	99	88	40	99	99	60	10

но [71], что родиевые и рутениевые катализаторы значительно активнее в гидрировании бензола, чем палладиевые.)

Влияние природы катиона на свойства палладийцеолитных катализаторов в реакциях гидрирования при мягких условиях проведения процесса подтверждают и данные, полученные при гидрировании диэтилбензола [14]. Как видно из табл. 10-8, при давлении 31 атм на 0,5% Pd-NaY и 0,5% Pd-CaY диэтилбензол гидрируется нацело. При давлении 19 атм и ниже катализатор на основе цеолита CaY более активен. Авторы [14] подчеркивают высокую селективность и стабильную активность катализаторов.

Об особенностях никельцеолитных катализаторов гидрирования уже говорилось выше. На рис. 10-4 показана зависимость активности катализаторов Ni-NaA и Ni-NaX от размера частиц никеля в гидрировании бензола. Отметим, что эти катализаторы проявляют высокую устойчивость к сернистым ядам: при гидрировании ацетилена до этана в присутствии сероводорода активность катализаторов, содержащих никель (или палладий), не снижалась в течение нескольких часов [14].

Пенчев [125] изучил реакцию мезитилена с водородом на платиноцеолитных катализаторах. При 200°С и атмосферном давлении 0,53% Pt-CaX был неактивен. Полагают, что в этом катализаторе вся платина находится в полостях цеолита, куда мезитилен проникает с трудом. Степень превращения углеводорода над 1,83% Pt-CaX составила 10%. По-видимому, гидрирование шло на частицах платины, локализованных на поверхности цеолитных кристаллов.

В гидрировании высокомолекулярных масел металлцеолитные катализаторы проявляют большую селективность, чем другие гидрирующие контакты [172].

В последние годы выполнен ряд работ по гидрированию различных кислородсодержащих органических соединений на цеолитных ката-

лизаторах. На цеолите 5,8% Ni-NaX, восстановленном водородом при 500°С, при атмосферном давлении, 170°С и объемной скорости подачи фурана 0,5 ч⁻¹ выход тетрагидрофурана составил 47,7%; одновременно получено 15,4% бутанола-1 [164]. При 130°С выходы этих продуктов составили соответственно 37,8 и 10,2%. Катализатор быстро терял активность, но после регенерации воздухом и восстановления водородом его активность повышалась почти до первоначальной.

На никельсодержащих цеолитах типа X и Y метилэтилкетон гидрируется до вторичного бутилового спирта, который даже при 100°С в значительной степени подвергается дегидратации [166]. Арешидзе и др. [165] показали, что циклогексанон можно получать с выходом 90% гидрированием фенола при 135°С и атмосферном давлении на катализаторе 0,8% Pd-NaX. Цеолиты CaA и CaX, содержащие палладий, обнаруживают значительную активность в гидрировании тройной связи диметилэтилкарбинола при 20°С [168]. Сокольский и др. [167] исследовали эти же катализаторы при гидрировании стереоизомеров 2-метил-4-оксидекагидрохинолина. Основным продуктом реакции при атмосферном давлении и 20°С был спирт с двойной связью. Наибольшую активность проявил образец 5% Pd-CaX. Катализатор 1% Pd-CaA оказался непригодным для гидрирования ацетиленовых спиртов ряда декагидрохинолина. Свойства металлцеолитных катализаторов в реакциях гидрирования органических соединений других классов практически не изучались.

Дегидрирование. Одними из первых возможностей применения

Таблица 10-9

Дегидрирование *n*-гексана на цеолитных катализаторах [174]

(1 атм, 500°С, V = 0,5 ч⁻¹)

Катализатор	Выход жидкого катализата, %	Содержание олефинов в катализате, %	Степень превращения <i>n</i> -гексана, %	Выход олефинов, %		Состав газа, об. %		
				на пропущенный <i>n</i> -гексан	на пропущенный <i>n</i> -гексан	H ₂	C _n H _{2n}	C _n H _{2n+2}
CaA	80	5,0	24,0	4,0	16,7	8,0	30,0	62,0
1% Pt-CaA	61	5,0	38,0	3,0	7,9	49,6	9,1	41,3
5% Ni-CaA	67	9,2	36,2	6,2	17,0	21,4	12,0	66,6
15% Ni-CaA	0	0	100	0	0	21,0	0	79,0

Таблица 10-10

Дегидрирование углеводородов на металлцеолитных катализаторах

Катализатор	Условия реакции	Выход продуктов (скорость превращения), %	Температура
Циклогексан			
4,3% Ni-NaA	1 атм, 300°C, в токе H ₂	Бензол 29,6%	176
6,2% Ni-NaX		Бензол 34,2%	
3,6% Ni-NaA	1 атм, 300°C	96,5 $\frac{\text{ммоль C}_6\text{H}_{12}}{\text{г Ni} \cdot \text{ч}}$	108
6,7% Ni-NaA		76,4	
10,6% Ni-NaA	V = 1,4 ч ⁻¹	69,0	
3,4% Ni-NaX		24,0	
7,0% Ni-NaX		18,8	
9,8% Ni-NaX		11,5	
1% Pd-NaX	1 атм, V = 0,5 ч ⁻¹	Бензол 47% (240°C)	97
		Бензол 92% (260°C)	
		Бензол 100% (280°C)	
0,24% Pt-NaX	1 атм, 300°C, импульсный метод	Бензол 40%	177
0,45% Pt-NaX	1 атм, 375°C	Бензол 78%	178
Тетралин			
0,5% Os-NaX	1 атм, 207°C	Нафталин 100%	179
n-Гексан			
0,5% Pt-CaA	1 атм, V = 0,6 ч ⁻¹ H ₂ :C ₆ H ₁₄ = 10:1 (молярное)	n-Гексены 9,8%, бензол 4,3%, диены + циклоалканы 1,9%, алканы + алкены C ₁ -C ₄ 8,1%	132
n-Декан			
0,9% Pt-NaX	1,055 атм, 460°C, V = 2 ч ⁻¹ , H ₂ :n-C ₁₀ H ₂₂ = 5,5:1 (молярное)	n-Децен 12,9%	180

цеолитных катализаторов в дегидрировании *n*-парафинов исследовали Гутыря, Галич и др. [173—175]. Была предпринята попытка получить из *n*-гексана и *n*-гептана олефины без примеси ароматических углеводородов. Однако активность и селективность цеолитов типа А и Х в дегидрировании этих *n*-алканов оказалась низкой. Как видно из табл. 10-9, на 1% Pt-CaA и 5% Ni-CaA выход олефинов не превышал 6% в расчете на пропущенный и 17% в расчете на прореагировавший *n*-гексан. Катализатор с 15% никеля полностью превращал *n*-гексан в газ, состоящий из водорода и низкомолекулярных парафиновых углеводородов, и кокс. Снижение температуры реакции несколько уменьшало глубину распада, однако выход олефинов был низким. Ароматические углеводороды в продуктах дегидрирования отсутствовали. Эти углеводороды образовывались в полостях цеолита CaA, но, поскольку размеры их молекул превышают диаметры окон полостей кристаллов, не могли выйти из полостей и подвергались дальнейшим превращениям с образованием продуктов уплотнения и кокса [174, 175].

Позднее металлсодержащие цеолиты были изучены как катализаторы дегидрирования в реакциях различных углеводородов [53, 94, 97, 106, 108, 124, 125, 132, 133, 176—182] и нефтяных фракций [183]. Некоторые из полученных результатов приведены в табл. 10-10 (см. также табл. 10-5). В качестве катализаторов применяли преимущественно цеолиты типа А и Х, реже типа Y, содержащие металлы VIII группы. Недавно для дегидрирования *n*-алканов предложен платиноморденитовый катализатор. Суммарный выход ароматических углеводородов и кокса из *n*-додекана не превышает 2% при конверсии *n*-C₁₂H₂₆ 16,8% и выходе олефинов C₁₂ 14,2% [181].

При дегидрировании *n*-парафинов C₃-C₅ на содержащих платину цеолитах типа Х получены значительные количества бензола [182].

Активность катализатора 0,24% Pt-NaY зависит от условий предварительной обработки и размера частиц платины. В дегидрировании циклогексана катализатор проявляет наибольшую активность после прогревания на воздухе при 300°C и восстановления водородом при 500°C. Образцы, в которых частицы платины были меньше 20 Å, малоактивны в этой реакции [177].

В патентной литературе говорится о возможности использования в качестве катализаторов дегидрирования углеводородов цеолитов типа Х, содержащих металлы Co, Sn, Ag, Au, Cu [184].

Сведения о применении металлцеолитных катализаторов для дегидрирования органических соединений других классов в литературе отсутствуют.

Окисление. Еще в 1961 г. Брек и Мильтон [37] взяли патент на способ окисления этилена в окись этилена на цеолитах, содержащих Cu, Ag или Au. Однако первое сообщение [185] о результатах применения в указанной реакции цеолитов типа А и Х, заряженных серебром, опубликовано относительно недавно. При атмосферном давлении, температуре 200—300°C, длительности контакта 0,15—1 с,

молярном соотношении $O_2 : C_2H_4 = 1 : 1 - 1 : 20$ катализаторы, полученные ионным обменом, активны в окислении, но не селективны в отношении образования окиси этилена. Напротив, образцы, приготовленные пропиткой, обнаруживают как высокую активность, так и высокую селективность. Селективность снижается в ряду $Ag-CaA > Ag-KA > Ag-NaA \gg Ag-NaX$. Активность и избирательность катализаторов линейно возрастают с увеличением содержания серебра в цеолите (селективность $Ag-CaA$ в отношении образования окиси этилена менялась экспоненциально с увеличением содержания металла). Конверсия этилена на катализаторе 30% $Ag-CaA$ и выход окиси этилена сопоставимы с получаемыми на известных контактах окисления этилена. В частности, при 250° С, длительности контакта 0,33 с, парциальном давлении кислорода 0,7 атм степень превращения этилена за проход составляет 25%, а селективность по окиси этилена — 70% [185]. Такие результаты удалось получить благодаря использованию следующей методики приготовления катализаторов [185]. Дегидратированные кристаллы цеолита пропитывают рассчитанным объемом водного раствора $AgNO_3$, сушат в вакууме при 110 (3 ч), 180 (3 ч) и 400° С (1 ч), активируют на воздухе при 400° С и, наконец, восстанавливают при 250° С смесью $H_2 - N_2$ ($P_{H_2} = 0,07$ атм) в течение 2 ч. Кристаллическая структура цеолитов при этом меняется незначительно, тогда как при ионообменном способе введения серебра она почти полностью разрушается. Вследствие потери кристалличности, а также большей кислотности селективность соответствующих катализаторов резко уменьшается: основными продуктами окисления C_2H_4 становятся CO_2 и H_2O . Размеры кристаллитов серебра составляли 200–800 Å для пропиточных и 150–600 Å для ионообменных образцов [185]. Зависимость активности и селективности катализаторов от дисперсности металла и кислотности цеолита не изучалась.

Результаты этой работы, по-видимому, будут стимулировать новые исследования свойств и особенностей металлцеолитных катализаторов в различных реакциях окисления, пока же данные по этим вопросам ограничены. Изучена кинетика окисления метана до углекислого газа и воды на палладийсодержащих цеолитах типа X, полученных: 1) пропиткой кристаллов NaX раствором $(NH_4)_2PdCl_4$ с последующим прогреванием на воздухе при 400° С и восстановлением при 300° С и 2) ионным обменом NaX с $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$ [186]. Порядок реакции по метану для обоих катализаторов (как и для массивного палладия) равен 1, по кислороду он составляет 0,3–0,4 и 0,05 соответственно. Энергия активации равна 50 и 88 ккал/моль соответственно. Таким образом, каталитические свойства металлического палладия и катионов палладия в окислении метана существенно отличаются. Полагают, что на отдельных ионах палладия могут одновременно хемосорбироваться метан и кислород [186].

Вейсц [69, 153] показал, что $Pt-CaA$ проявляет высокую селективность при окислении *n*-парафинов и *n*-олефинов, находящихся в смеси

с изопарафинами и изоолефинами. Так, при 315° С до CO_2 и H_2O окисляется 97% *n*-бутана и 0,1% изобутана смеси состава 59,9% $n-C_4H_{10} + 40,1\%$ *изо*- C_4H_{10} . При превращении пропилена (31,2%), *n*-бутена-2 (35,2%) и изобутена (33,6%) в реакцию вступает 98,6% *n*-олефинов и 1% изоолефинов [153]. Высокой активностью в окислении CO отличается катализатор 0,009% $Pt-NaA$, полученный выращиванием кристаллов цеолита NaA в присутствии $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ [69]. После прогрева в токе воздуха в течение 1 ч при 480° С и 30 мин при 700° С через катализатор пропускают воздух, содержащий 2 мол.% CO . При давлении 1 атм и длительности контакта 0,04 с конверсия CO составляет 86% при 427° С, 97% при 480° С и 100% при 540° С. В тех же условиях конверсия *n*-бутана идет всего на 2,4–5,5%.

Гидродеалкилирование. Окружнов и др. [187, 188] изучили гидродеалкилирование толуола, этилбензола и кумола на катализаторе 5% $Ni-CaA$, полученном пропиткой цеолита CaA 0,5 М раствором $Ni(NO_3)_2$ с последующим восстановлением водородом при 350 (3 ч) и 500° С (3 ч). При температурах 420–460° С, молярном соотношении водород : углеводород, равном 5:1 и давлении 10 атм реакции протекали без образования высококипящих продуктов. Газообразные продукты состояли в основном из метана; это указывает на то, что деалкилирование идет с последовательным отщеплением метильных групп. Легкость деметилирования снижалась в ряду: кумол > этилбензол > толуол.

Высокой активностью в гидродеметилировании толуола [23, 24, 177, 189] и деалкилировании ароматических соединений, содержащихся в легких нефтяных дистиллятах [190], обладают металлфосфорные катализаторы. Так, при 550° С, давлении 3,4 атм, молярном соотношении $H_2 : C_6H_5CH_3$, равном 10 : 1, и весовой скорости подачи толуола 1 ч^{-1} на 0,5% $Pt-NaY$ получено 39,6 мол.% C_6H_6 [23]. Катализатор 0,5% $Cu-NaY$ несколько активнее и в три раза селективнее $Pt-NaY$. При использовании металлсодержащих декатионированных цеолитов типа Y или цеолитов этого же типа, содержащих многозарядные катионы, наряду с деметилированием в значительной степени протекает диспропорционирование толуола до бензола, ксилолов и триметилбензолов (в зависимости от условий) [189].

Условия предварительной обработки оказывают существенное влияние на активность и селективность металлцеолитных катализаторов в реакциях гидродеалкилирования. Катализатор 0,24% $Pt-NaY$, полученный ионным обменом, проявляет наибольшую активность в гидродеметилировании толуола, если перед восстановлением водородом его прогреть на воздухе при 300° С [177]. Катализатор 0,2% $Pt-CaY$ проявляет максимальную активность после прогрева на воздухе при 200° С, а $Pt-NH_4Y$ при 600° С [177]. В первом случае повышение активности обусловлено изменением размера частиц платины и состава контактов, во втором (NH_4Y) — дегидроксилированием.

Ряшенцева и Миначев [24] изучили деметилирующие свойства

Таблица 10-1

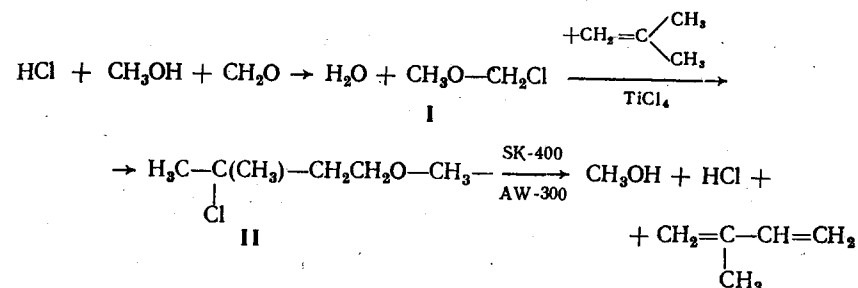
Гидродеметилирование толуола на ренийцеолитных катализаторах [24]
(430—450°C, 5 атм, $H_2:C_6H_5CH_3 = 5:1$ (мол.), весовая скорость
подачи толуола 0,5—0,6 ч⁻¹)

Катализатор	Время работы, ч	Выход катализатора, %	Выход бензола, %	
			на пропущенный толуол	на прореагировавший толуол
5% Re/ γ -Al ₂ O ₃	5	46,6	11,3	17,6
	8	70,0	14,0	36,8
	19	87,0	21,4	58,0
	43	71,5	17,7	39,0
1% Re-CaA	3	74,2	1,6	5,8
1% Re-Na-фожазит	3	59,0	5,5	12,0
	6	71,0	16,0	37,4
	9	76,2	15,0	41,5
	12	85,0	14,6	53,5
5% Re-Na-фожазит	4	76,4	10,3	31,9
	30	84,7	22,0	64,7
	43	88,3	20,0	86,0

ренийевых катализаторов. Как видно из табл. 10-11, образец 1% Re-CaA малоактивен, очевидно, из-за того, что металлические центры внутри полостей кристаллов цеолита недоступны для молекул толуола. В то же время ренийфожазитовые катализаторы обладают значительной активностью и селективностью в гидродеметилировании толуола. На 5% Re-Na-фожазите выход бензола составил 20% на пропущенный и 86% на прореагировавший толуол. Селективность этого катализатора выше, чем у 5% Re/ γ -Al₂O₃ (табл. 10-11). В данной реакции рений проявляет сходство с никелем. В целом ренийевые контакты, по-видимому, уступают Cu-, Pt- и Pd-содержащим цеолитам. Представляет интерес исследование би(поли)металлических цеолитных катализаторов в деалкилировании алкилароматических соединений. Возможно применение морденитовых катализаторов, содержащих металлы VIII или IB групп периодической системы элементов, в частности Co-H-морденита [191].

Другие реакции. Металлсодержащие цеолиты различных типов ускоряют ряд других реакций. Холл и соавторы [29] показали эффективность цеолитных катализаторов SK-400 (1% Ni-NaY) и AW-300 в получении изопрена разложением 3-хлор-3-метилбутилметилового эфира (табл. 10-12). Последний образуется на одной из стадий нового

способа синтеза изопрена из формальдегида и изобутилена по схеме



При взаимодействии CH_3OH и HCl с формальдегидом образуется хлорметилловый эфир (I), который, присоединяясь к изобутилену в присутствии $TiCl_4$, дает II. Пиролиз последнего приводит к изопрену, метилому спирту и хлористому водороду, которые рециркулируют. Лучшим катализатором разложения II оказался SK-400. На нем выход изопрена составил 85%, и за 40-часовой период испытания снижения активности не наблюдалось [28, 29]. Проведение пиролиза в условиях разбавления II водяным паром позволило увеличить селективность процесса и стабильность катализаторов. Аналогичным методом можно получать другие полиеновые углеводороды [192].

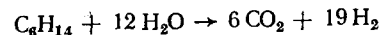
Никель- и кобальтсодержащие цеолиты типа Y и морленита

Таблица 10-12

Синтез изопрена пиролизом 3-хлор-3-метилбутилметилового эфира на молекулярно-ситовых катализаторах

T, °C	Весовая скорость подачи, ч ⁻¹	Выход, мол. %				Выход тяжёлого масла, %
		изопрен	метанол	метилхлорид	HCl	
Катализатор SK-400 (1% Ni-NaY)						
200	0,81	83,5	21,2	72,4	Не определяли	3,6
250	0,77	82,7	14,1	71,6	17,6	3,6
250	0,90	82,0	6,2	83,5	Не определяли	4,4
250	1,13	85,1	15,9	73,7	То же	3,2
300	0,87	76,6	25,2	52,8	40,7	4,1
300	0,88	78,3	2,9	64,0	Не определяли	4,9
Катализатор AW-300						
250	0,67	64,5	56,8	34,0	55,4	13,5
300	0,65	71,8	66,9	31,0	59,0	7,9
350	0,62	65,8	32,3	50,6	37,1	6,8

(цеолон) оказались высокоактивными катализаторами конверсии *n*-гексана с водяным паром [30]:



При 400–500°С крекинг с образованием углеводородов C₂–C₅ протекал в небольшой степени (<10%), а содержание метана в продуктах реакции не превышало 5%. Катализаторы 3,24% Ni-цеолон и 0,76% Ni-NaY были активнее промышленного катализатора G-56(Ni/Al₂O₃), содержащего значительно большее количество никеля (>15%). Скорость реакции в расчете на один грамм металла для этих катализаторов в 8–30 раз выше, чем для G-56, что, по-видимому, обусловлено высокодисперсным состоянием никеля в цеолитах [30]. Конверсию углеводородов с водяным паром в газ, богатый водородом, можно проводить также на редкоземельных формах цеолитов типа X и Y, содержащих Ni, Pt или Pd [193].

В работах [194, 195] рассматриваются свойства платиноцеолитных катализаторов в реакции разложения H₂O₂ при 20–40°С. Активность Pt-NaY, полученных ионным обменом, ниже, чем у полученных пропиткой. Энергия активации ($E_a = 13,7$ ккал/моль) не зависит от способа приготовления катализаторов. У полученных пропиткой Pt-CaY E_a ниже, чем у аналогичных контактов Pt-NaY с таким же содержанием платины [195]. В целом активность платины в цеолитных катализаторах в 5–10 раз ниже, чем у платины, нанесенной на SiO₂ или Al₂O₃.

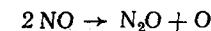
Металлсодержащие цеолиты активны в реакциях гидрогенолиза. Так, Ni-NaY применялся в гидрогенолизе этана [52, 89] и *n*-гексана [52, 73], а Pt-CaY — в гидрогенолизе неопентана [48] и метилциклопентана [196].

Миначев и сотр. [109] нашли, что Ni-NaY, восстановленный при 400°С водородом, ускоряет реакцию $^{16}O_2 + ^{18}O_2 \rightleftharpoons 2^{16}O^{18}O$ при –78°С; цеолит, содержащий катионы Ni²⁺ или NiO, в этих условиях не активен.

Кобальтовые цеолиты Co-NaA, Co-CaA, Co-NaX обнаружили высокую активность и селективность в гидроформилировании пропиленов и изомаляльных альдегидов [197]. Перед использованием катализаторы не восстанавливали водородом. Однако в условиях реакции (избыточное давление водорода и окиси углерода) часть Co²⁺, очевидно, восстанавливается до металла и образует далее карбонильный комплекс, который, как полагают, является истинным катализатором. На это указывает наличие индукционного периода. Содержание кобальта в катализаторах в течение опытов и после них практически не менялось. По-видимому, карбонильные комплексы стабилизируются внутри полостей цеолитов. К преимуществам исследованного процесса следует отнести работу с гетерогенным катализатором, отсутствие его потерь, а также высокую селективность (до 99%). Однако производительность его ниже, чем для обычного жидкофаз-

ного гидроформилирования [197]. Вероятно, по мере усовершенствования цеолитные катализаторы могут приобрести большое значение как в оксосинтезе, так и в различных реакциях карбонилирования.

Цеолиты, содержащие металлические натрий или литий или их смесь, являются селективными катализаторами полимеризации олефинов [45]. Авторы работы [198] показали, что Pd-HNaY активен в реакции



Цеолиты, содержащие металлы подгруппы железа (Fe, Co, Ni) [62], Pd или Pt [199], предложены в качестве катализаторов синтеза аммиака.

Катализ полифункциональными металлцеолитными катализаторами

Полифункциональные металлсодержащие катализаторы ускоряют реакции изомеризации насыщенных углеводородов, гидроизомеризации ароматических углеводородов или олефинов (диенов) в изомерные насыщенные углеводороды, дегидроизомеризации нафтеновых углеводородов в ароматические, гидрокрекинга и ряд других реакций, которые лежат в основе важных процессов нефтепереработки и нефтехимии. Применение металлцеолитных контактов позволило значительно усовершенствовать некоторые из этих процессов. Открыты новые реакции и тем самым существенно расширены возможности гетерогенного катализа. Получены интересные данные о механизме ряда реакций на различных катализаторах, которые углубляют и уточняют современные представления о природе каталитической активности твердых тел. Обсудить сколько-нибудь подробно все эти работы не представляется возможным, и мы лишь кратко рассмотрим наиболее важные на наш взгляд, вопросы и результаты.

Реакции гидрокрекинга. Гидрокрекинг в той или иной степени сопровождается различными реакциями углеводородов, протекающие в присутствии металлцеолитных катализаторов на основе цеолитов типа X, Y, морденита и эрионита. Глубина протекания реакций гидрокрекинга определяется составом катализатора, природой и концентрацией металла, кислотностью цеолита и условиями процесса. Так, на катализаторе 0,5% Rh-CaY (SiO₂/Al₂O₃ = 3,4) при 390°С, давлении 30 атм, объемной скорости 1 ч⁻¹ и молярном соотношении H₂:*n*-C₆H₁₄ = 3,2 выход изомерных гексанов и продуктов гидрокрекинга составляет 25,8 и 21,9% соответственно, а на аналогичном иридиевом контакте при 310°С — 6,3 и 26,2% [158, 200]. В тех же условиях на Pt- и Pd-содержащем цеолите CaY гидрокрекинг не превышал 4% при выходе изомеров 58–59,4%. Аналогичные закономерности наблюдаются при изомеризации циклогексана и гидроизомеризации бензола [163]. В последней реакции выход продуктов гидрокрекинга при 320°С

на 0,5% Rh-CaY равен 16,9%, а на 0,5% Ir-CaY 60%, тогда как гидроизомеризация протекает лишь на 12 и 5,8% соответственно.

Гидрокрекинг высших углеводородов и нефтяных фракций представляет большой практический интерес. Его можно проводить с целью получения газообразных углеводородов, используемых как сырье в нефтехимической промышленности, либо с целью получения бензина и реактивного топлива или преимущественно дизельного топлива, либо одновременно всех перечисленных продуктов.

В настоящее время предложено большое количество различных катализаторов гидрокрекинга, преимущественно на основе декационированной и редкоземельных форм цеолитов типа Y, содержащих металлы VIII группы (Pt, Pd, Ir, Ni) [201–206]. Показана высокая эффективность полиметаллических катализаторов [202–204]. Декационированный цеолит Y, содержащий 0,1% Ir и 1,2% Re, обладает более высокой активностью в гидрокрекинге углеводородов, чем катализаторы, содержащие только Pd или Re [203]. Повышенную стабильность обнаруживают пропиточные катализаторы на основе декационированного цеолита Y с 1% Re и 1% Cu [204].

Применение цеолитсодержащих катализаторов гидрокрекинга позволило снять некоторые ограничения на сырье по содержанию азота, серы, многоядерных ароматических углеводородов и значительно увеличить выходы целевых продуктов. В процессе селектоформинга [18] используется высокая селективность катализаторов на основе цеолитов типа эрионита и морденита, обусловленная их молекулярно-ситовыми свойствами.

Рассмотрим некоторые результаты, полученные при гидрокрекинге индивидуальных углеводородов [176, 201, 205–212] и их смесей [80, 201, 206, 208, 209, 211–214]. Основными продуктами гидрокрекинга *n*-гептана на катализаторах Pt-HNaY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,8$) при 340–400°C, давлении 40 атм, объемной скорости 1 ч^{-1} , молярном соотношении $\text{H}_2 : \text{C}_7\text{H}_{16} = 4,5$ являются пропан и бутаны. Суммарный выход продуктов при 400°C составляет 65% [205]. С увеличением гидрирующей активности катализаторов содержание изогептанов в продуктах реакции и степень превращения гептана возрастают, а глубина гидрокрекинга меняется незначительно. На слабогидрирующих катализаторах возрастает доля углеводородов C_5 и C_6 , количество которых не соответствует количеству образующихся метана и этана. Таким образом, выход и состав продуктов гидрокрекинга *n*-алканов можно регулировать, варьируя соотношение гидро-дегидрирующей и крекирующей функций катализаторов.

Реакционная способность парафиновых углеводородов возрастает с увеличением длины цепи. Так, гидрокрекинг *n*-додекана на катализаторе 0,5% Pd-CaY при давлении 40 атм и объемной скорости $1,2 \text{ ч}^{-1}$ наблюдается при температурах ниже 250°C, а при 300°C достигается 100%-ное превращение [210]. Реакции протекают по клас-

сическому бифункциональному механизму [2]. Олефиновые промежуточные соединения, через которые протекает гидрокрекинг насыщенных углеводородов, впервые обнаружили и определили Вейт-камп и Шульц [210].

При превращении *n*-додекана на катализаторе 0,5% Pd-CaY в интервале температур 250–285°C, когда степень превращения додекана ниже 100%, в реакционной смеси содержится 0,01–0,02% олефинов. При температурах 300–350°C, соответствующих полному превращению углеводорода и вторичному крекингу, олефины в продуктах отсутствуют. При температурах выше 400°C абсолютное содержание олефинов в продуктах вновь возрастает и при 500°C достигает максимума (0,16%). Отмечено, что количества некоторых олефинов намного (в случае пропилена в 10^5 раз) превосходят термодинамические равновесные значения, т. е. реакция контролируется кинетическими факторами [210].

В отличие от катализаторов на основе цеолитов типа X и Y, для которых закономерности гидрокрекинга углеводородов в целом сходны с наблюдаемыми для других бифункциональных катализаторов, металлсодержащие эриониты [211, 212] и мордениты [207, 208] проявляют интересные особенности, связанные с их кристаллической структурой и диффузионными свойствами. Так, на заряженном палладием эрионите вследствие так называемого эффекта полости — «соответствия размера полостей длине цепи молекулы углеводорода» — *n*-парафины C_8 и $\text{C}_{10} - \text{C}_{11}$ превращаются предпочтительно в *n*-алкены с большим и меньшим числом атомов углерода [212]. Основной продукт конверсии *n*-бутана — пропан, на долю которого приходится до 84% всех получаемых углеводородов. В значительных количествах образуется и *n*-пентан [212].

В реакции *n*-пентана более 60 мол.% продуктов приходится на этан и пропан; метан и бутан образуются не в эквимолекулярном соотношении. Из *n*-гексана получается преимущественно пропан; скорость гидрокрекинга *n*-гексана при 371°C в 50 раз, при 427°C в 17 раз выше, чем для *n*-пентана, а кажущаяся энергия активации составляет 15 ккал/моль против 30 ккал/моль для *n*-пентана и *n*-бутана. Основным продуктом превращения смеси *n*-пентана и *n*-гексана также является пропан (~70 мол.%), а этан получается в значительно меньших количествах, чем при гидрокрекинге одного *n*-пентана, т. е. *n*-гексан существенно влияет на направление реакции *n*-пентана. В то же время последний значительно снижает скорость превращения *n*-гексана. Очевидно, внутри полостей эрионита имеет место сильное взаимодействие молекул с различной длиной цепи, и ход процесса гидрокрекинга намного более сложен, чем при простом расщеплении связи C—C.

Важную роль адсорбционных и диффузионных факторов в катализе металлсодержащими цеолитами иллюстрируют результаты, полученные при гидрокрекинге *n*-декана, декалина и их смеси на морде-

нитовых катализаторах [207]. Авторы работы [207] исследовали свойства двух образцов: 0,5% Pd-H-морденита, полученного пропиткой NH_4 -морденита соединением палладия и прогреванием на воздухе до 538°C (катализатор А), и 0,5% Pd-H-морденита ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 50$), приготовленного из dealюминированного NH_4 -морденита (катализатор Б). В реакции *n*-декана при 260°C катализатор Б в 4,4 раза активнее катализатора А; кажущаяся энергия активации составляет 44 и 33 ккал/моль соответственно. Аналогичное соотношение активностей катализаторов наблюдается при гидрокрекинге декалина. В одинаковых условиях этот углеводород превращается труднее *n*-декана. Однако из смеси *n*-декана с декалином последний крекируется легче на обоих катализаторах. Циклический углеводород препятствует доступу молекул *n*-декана к активным центрам катализаторов. Коэффициенты диффузии декалина на катализаторах А и Б при 93°C соответственно в 4 и 2,5 раза меньше, чем для *n*-октана. На dealюминированном мордените адсорбция и десорбция углеводородов протекают интенсивнее. Поэтому ингибирующее влияние декалина на превращение *n*-декана и в присутствии катализатора Б проявляется в меньшей степени.

В гидрокрекинге углеводородов, как и в других реакциях, морденитовые катализаторы обладают более высокой активностью, чем другие бифункциональные контакты. Относительные активности катализаторов гидрокрекинга *n*-гексана составляют [208]: 0,5% Pd-H-морденит 8000, 0,5% Pd-HY 80, 0,5% Pd/ Al_2O_3 1, 0,5% Pd/ TiO_2 0,5 и 0,5% Pd/ ZrO_2 0,1. Следовательно, наибольшей активностью обладает H-морденит, заряженный палладием.

Катализаторы на основе H-формы морденита и металлов VIII группы предложены для депарафинизации различных фракций углеводородов с целью снижения температуры замерзания и улучшения качества смазочных масел [215, 216] или получения реактивного топлива [217]. В частности, путем селективного гидрокрекинга фракции углеводородов с температурой кипения $250\text{--}290^\circ\text{C}$ и температурой замерзания -14°C на 2% Pd-H-мордените, содержащем 2% кокса, при 340°C , 61 атм и объемной скорости 4 ч^{-1} удалось получить 88,5% реактивного топлива с температурой замерзания -70°C [217].

Для селективного гидрокрекинга *n*-алканов из их смесей с изопарафинами, циклическими и ароматическими углеводородами можно применять также заряженные платиной, палладием или никелем цеолиты ZnA, Zn-эрионит, P3Э-эрионит [211].

Палладиевый катализатор на основе H-формы цеолита сравнительно мало активен в гидрокрекинге газойля с молекулярным весом 216, причем активность его быстро снижается [83]. Малая активность катализатора объясняется тем, что большая часть кислотных центров и частиц металла локализуется в местах, недоступных для реагентов, и что в катализе участвует небольшая доля этих центров.

В работе [209] отмечается промотирующее действие воды на катализатор 1% Pd-P3Э-X в гидрокрекинге *n*-гексадекана. Определить оптимальное количество воды, при котором наблюдается максимальный эффект промотирования, не удалось. На катализатор 2,5% Pt-HY вода и пентанол-2 оказывают дезактивирующее действие, что объясняют конкурирующей адсорбцией молекул воды на доступных активных центрах цеолита [209].

Изомеризация. Высокую активность Pt- и Pd-цеолитных катализаторов в изомеризации *n*-пентана и *n*-гексана открыли Рабо и соавторы [7, 8]. Позднее каталитические свойства цеолитов типа X, Y, Ω , морденита, dealюминированных морденитов, содержащих металлы VIII группы, в реакциях различных углеводородов были широко изучены в лаборатории авторов главы [35, 82, 136, 158–161, 163, 200, 218–223], в работах Вурхиса и др. [224–229] и других исследователей [16, 36, 52, 80, 94, 106, 108, 124, 137–140, 145, 230–238]. Некоторые из полученных результатов суммированы в табл. 10-13.

Таблица 10-13

Изомеризация углеводородов на цеолитах, содержащих металлы VIII группы

[30 атм, $V = 1\text{ ч}^{-1}$; H_2 : углеводород = 3,2 (молярное)]

Катализатор	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$	T, °C	Выход, %		Температура
			изомеров	продуктов гидрокрекинга	
<i>n</i> -Бутан					
0,5% Pt-CaY	4,1	400	27,0	3,2	22
<i>n</i> -Пентан ^a					
0,5% Pt-0,85 LaNaX	2,5	375 ^a	60		139
0,5% Pd-CaY	4,1	360	50,9	3,8	22
0,5% Pt-0,85 HNaY	5,0	350 ^b	61,0	<2	7
0,5% Pd-0,85 HNaY	5,0	350 ^b	64,0	<2	7
0,7% Pt-CaY	3,3	375 ^г	55,0		137
0,5% Pd-H-морденит	10,0	280	45,8	4,6	219
5% Ni-H-морденит	10,0	280	40,2	3,0	219
<i>n</i> -Гексан					
0,5% Pd-CaY	3,4	400	58,0	3,2	163
0,5% Pd-CaY	4,5	350	70,3	3,6	200

Катализатор	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$	T, °C	Выход, %		Литература
			изомеров	продуктов гидрокрекинга	
0,5% Pt-CaY	3,4	400	59,4	3,8	163
0,5% Rh-CaY	3,4	390	25,8	21,9	163
0,5% Ir-CaY	3,4	310	6,3	26,2	163
0,5% Pt-0,78 CaNaY	5,0	400 ^b	66,5	3,0	7
0,5% Pt-0,85 HNaY	5,0	340 ^b	76,0	<1,0	7
0,5% Pt-0,96 CaNaY	4,8	350 ^b	58,0	5,0	231
0,5% Pt-0,965 CaHY	4,8	330 ^b	63,3	4,4	231
Pt-CaHY	4,8	330 ^г	74,0	2,7	231
n-Гептан					
0,5% Pd-CaY	3,4	360	47,2	10,3	22
n-Додекан					
0,5% Pt-CaY	5,0	275 ^д	48,0	17,0	233
Циклогексан					
0,5% Pd-CaY	3,4	330	18,0	Следы	161
		370	43,0	3,9	
0,5% Pd-CaY	4,5	330	57,0	3,7	22
0,5% Pt-CaY	3,4	330	24,3	Следы	161
		370	47,0	4,2	
0,5% Ir-CaY	3,4	330	4,0	52,0	163
2% Pd-H-морденит		288 ^е	73,0		236

^а V = 5,0 ч⁻¹; H₂: углеводород = 6 (молярное).

^б Весовая скорость 2,0 ч⁻¹; H₂: углеводород = 3 (молярное).

^в Опыты в автоклаве; 3 ч; H₂: углеводород = 5 (молярное).

^г Гранулированный цеолит без связующего; H₂: углеводород = 5,5 (молярное).

^д P = 40 атм; весовая скорость 1,0 ч⁻¹; H₂: углеводород = 20 (молярное).

^е P = 13,6 атм.

Установлены следующие основные закономерности действия металлцеолитных катализаторов в реакциях изомеризации:

а) Контакты на основе однозарядных катионных форм цеолитов практически не активны.

б) Заряженные металлами водородные декатионированные и поливалентные катионные формы цеолитов обладают высокой активностью [7, 35, 139, 158–161, 200, 222, 224–238].

в) Чем больше заряд и меньше радиус катиона в цеолите, тем выше активность катализаторов. Цеолиты Y, содержащие трех- или четырехзарядные катионы и 0,5% Pt(Pd), менее селективны, чем содержащие двузарядные катионы; кроме того, у некоторых контактов активность быстро снижается [7].

г) С увеличением степени обмена (α) Na⁺ на Mⁿ⁺ быстрый рост активности соответствующих катализаторов наблюдается после достижения определенной, «пороговой», степени обмена, величина которой зависит от природы катиона Mⁿ⁺ и соотношения SiO₂/Al₂O₃ в цеолите типа фожазита. Например, для CaY с SiO₂/Al₂O₃ = 5,0 каталитическая активность появляется при α , равной 35–40% [7]. При декатионировании «пороговая» степень обмена мала или отсутствует. Таким же образом, как известно [239–241], меняется кислотность фожазитов. Катализаторы на основе цеолитов с минимальным количеством остаточного натрия проявляют наибольшую активность [7, 36].

д) Эффективные изомеризующие контакты могут содержать катион-декатионированные (CaHY [145, 231], MnHY [233], LaHY [237], PЗЭ-НУ [238]) и поликатионные (CaCoX [234]) модификации цеолитов.

е) С увеличением молярного соотношения SiO₂/Al₂O₃ в цеолитах типа фожазита [7, 22, 35, 36, 82, 108, 137, 138, 158–161, 163, 231] или морденита [36, 227, 228, 232] активность катализаторов значительно возрастает, что позволяет существенно снижать температуры реакций. В частности, на 0,5% Pd-CaY (SiO₂/Al₂O₃ = 4,5) одинаковая глубина изомеризации n-гексана и циклогексана достигаются при температурах на 60–100°С ниже, чем на 0,5% Pd-CaX (SiO₂/Al₂O₃ = 2,5) [160]. Максимум изомеризующей активности катализаторов Pd-H-морденит наблюдается при соотношении SiO₂/Al₂O₃ примерно 16–18 [36, 232]. Для контактов на основе цеолитов типа фожазита оптимальное соотношение SiO₂/Al₂O₃ не установлено.

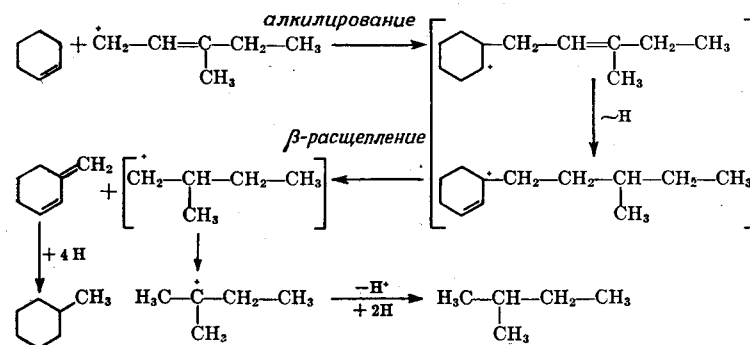
ж) Активность, селективность и стабильность катализаторов зависят от природы и концентрации металлического компонента. Активность цеолита 0,45La-0,45NH₄NaY (SiO₂/Al₂O₃ = 5,0) линейно возрастает с увеличением концентрации платины и палладия вплоть до равновесных выходов изомеров гексана, которые достигаются для метилпентанов при 0,05% Pd и 0,10% Pt, а для 2,2-диметилбутана при 0,25% Pd и 0,40% Pt. Дальнейшее увеличение содержания металла мало влияет на выход изогексанов. Катализаторы, содержащие менее 0,2% благородного металла, имеют меньшую стабильность [237].

В общем случае оптимальное содержание металла в катализаторе может, очевидно, зависеть от его природы, способа введения и восстановления (что оказывает большое влияние на гидро-дегидрирующую активность металлических центров), состава цеолита (его кислотных свойств). По данным Миначева и сотр. [158], активность катализаторов Pd-CaY, полученных пропиткой, в изомеризации *n*-гексана не меняется с увеличением концентрации металла от 0,25 до 1%. Никелевые контакты проявляют высокую активность при значительно большем содержании металла (4–5%), чем платиновые, палладиевые, родиевые или иридиевые. Говоря о зависимости свойств цеолитных катализаторов изомеризации от природы металла, следует отметить низкую селективность родиевых и особенно иридиевых контактов (см. табл. 10-13).

Декационированные и поликатионные формы цеолитов типа фожазита проявляют некоторую активность в изомеризации *n*-алканов и цикланов и в отсутствие гидро-дегидрирующих компонентов, но при температурах на 80–100°С выше, чем металлцеолитные катализаторы [22, 35, 237, 242]. В этих условиях фожазиты быстро дезактивируются. Высокой активностью обладают водородная [16, 35, 36, 219, 221, 222, 224, 225] и некоторые катионные модификации [35, 219, 222] морденита. Активность H-морденитов в реакции *n*-пентана не меняется при введении палладия [35, 36, 222, 224, 225]. Однако небольшие количества благородных металлов резко повышают селективность и стабильность этих катализаторов [16, 36, 224]. Именно металлсодержащий катализатор применяется в промышленном процессе изомеризации пентан-гексановых фракций [16].

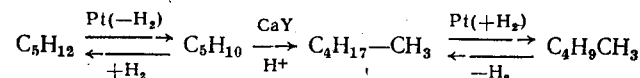
С увеличением молекулярного веса нормальных парафиновых углеводородов их способность к изомеризации возрастает. Одновременно облегчается и их гидрокрекинг. Поэтому, чтобы превращение высших алканов проходило достаточно селективно, следует применять катализаторы на основе цеолитов, обладающих сравнительно низкой кислотностью. Циклопарафины и нормальные парафины с таким же числом атомов углерода в молекуле изомеризуются примерно одинаково легко (см. табл. 10-13). В ряде случаев наряду с изомерными алкилцикланами образуются ароматические углеводороды [230].

При превращении циклогексана и метилциклопентана на катализаторе 0,5% Pd-CaY при 275°С, 40 атм и соотношении H₂:углеводород = 20:1 Шульц и др. [235] обнаружили в продуктах углеводороды C₄, C₅, C₇ и C₈, причем количества C₅ и C₇, C₄ и C₈ были эквимольными. Это дало основание считать, что они образовались в результате диспропорционирования углеводорода C₁₂, возникающего при алкилировании циклоолефинов C₆ (продукты дегидрирования исходных цикланов) C₆-π-аллилкарбониевым ионом (получается при раскрытии колец и присоединении протона) [235]:



Образование гептанов при изомеризации *n*-гексана, 2-метилпентана и 3-метилпентана на катализаторе 0,5% Pd-0,45P3Э-0,50NH₄Y (SiO₂/Al₂O₃ = 5,0) отметили Болтон и Ланевала [238]. Образуются эти углеводороды в результате специфического каталитического действия отдельных катализаторов в изученных условиях или они характерны для многих контактов, покажут дополнительные исследования. Углеводороды с числом атомов углерода больше шести получались при небольших степенях превращения исходных алканов или цикланов C₆.

Исследования кинетических закономерностей реакций изомеризации *n*-пентана, *n*-гексана и циклогексана на содержащих платину и палладий цеолитах типа фожазита [35, 138, 159, 218, 220, 223–225] и морденита [35, 36, 221, 222, 224–228] привели к выводу, что эти реакции протекают по бифункциональному механизму [2]. Согласно этому механизму, алканы (цикланы) дегидрируются на металле в олефины (циклоолефины), которые адсорбируются на кислотных центрах, присоединяя протон и образуя карбониевый ион. После скелетной изомеризации они десорбируются в виде изоолефинов (алкилцикленов) и гидрируются на металлических центрах в соответствующие изопарафины (алкилцикланы). Изомеризацию *n*-пентана можно представить схемой



В пользу такого механизма изомеризации насыщенных углеводородов на металлцеолитных катализаторах свидетельствуют следующие экспериментальные данные:

1) С ростом парциального давления H₂ скорости изомеризации циклогексана и *n*-пентана на 0,5% Pt-CaY снижаются [218, 220], что обусловлено, очевидно, участием водорода в установлении равновесия на стадии дегидрирования исходных углеводородов и уменьшением равновесных концентраций олефинов.

2) Скорости изомеризации циклогексана (и *n*-пентана) на катализаторе Pt-CaY и циклогексана (*n*-пентана) на CaY, не содержащем

платину, равны; одинаковы и зависимости скоростей изомеризации и гидроизомеризации соответствующих углеводородов от их парциальных давлений.

3) Активность катализаторов зависит от соотношения гидрирующей и кислотной функций. При низких концентрациях металлического компонента общая скорость реакции определяется стадией образования промежуточного олефина (циклена). Так, скорость изомеризации циклогексана на 0,01% Pt-CaY на порядок меньше, чем на катализаторах 0,5% Pt-CaY [159]. При концентрациях Pt или Pd $\geq 0,5\%$ лимитирующей является стадия изомеризации олефинов на кислотных центрах цеолита Y.

4) Раздельное действие центров, на которых протекают реакции гидрирования и дегидрирования и изомеризации, характерное для классических бифункциональных контактов [2], подтверждается тем, что механическая смесь цеолитов Ni-NaA (активен в реакциях гидрирования и дегидрирования) и CaY (твердая кислота) активна в изомеризации *n*-гексана [108, 124].

Таким образом, в действии цеолитных контактов много общего с другими гетерогенными катализаторами изомеризации типа металл —

Таблица 10-14

Изомеризация углеводородов на цеолитных и других бифункциональных катализаторах

Катализатор	Условия проведения процесса	Выход изомеров, %	Температура
<i>n</i> -Пентан			
MB-5390 (Pd-цеолит Y, SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 5,0)	350°C, 31 атм, H ₂ :C ₅ H ₁₂ = 3, V = 1-3 ч ⁻¹	60	8
0,5% Pd-CaY (SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 5,0)	360°C, 30 атм, H ₂ :C ₅ H ₁₂ = 3,2, V = 1-3 ч ⁻¹	58	161
0,6% Pd/алюмосиликат	400°C, 40 атм, V = 1,5 ч ⁻¹ , с рециркуляцией H ₂	40-52	243
0,1-1% Pt/Al ₂ O ₃	430°C, 66 атм, H ₂ :C ₅ H ₁₂ = 2,9, V = 1 ч ⁻¹	38	244
5% Ni/алюмосиликат	393°C, 24,8 атм, H ₂ :C ₅ H ₁₂ = 4, V = 1 ч ⁻¹	43	245
0,5% Pd-H-морденит (SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 10)	280°C, 30 атм, H ₂ :C ₅ H ₁₂ = 3,2, V = 1 ч ⁻¹	45,8	219

Продолжение табл. 10-14

Катализатор	Условия проведения процесса	Выход изомеров %	Температура
<i>n</i> -Гексан			
MB-5390	350°C, 31 атм, H ₂ :C ₆ H ₁₄ = 3, V = 1-3 ч ⁻¹	76	8
0,5% Pd-CaY (SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 4,5)	360°C, 30 атм, H ₂ :C ₆ H ₁₄ = 3,2, V = 1-3 ч ⁻¹	70	161
Pt-CaHY (SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 4,8)	330°C, 30 атм, H ₂ :C ₆ H ₁₄ = 5,5, V = 1 ч ⁻¹	74	231
0,6% Pd/алюмосиликат	400°C, 40 атм, V = 1,5 ч ⁻¹ , с рециркуляцией H ₂	60	243
5% Ni/алюмосиликат	385°C, 24,8 атм, H ₂ :C ₆ H ₁₄ = 4, V = 1 ч ⁻¹	67,8	246
Циклогексан			
0,5% Pd-CaY (SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 4,5)	330°C, 30 атм, H ₂ :C ₆ H ₁₂ = 3,2, V = 1 ч ⁻¹	57	163
5% Ni/алюмосиликат	342°C, 24,8 атм, H ₂ :C ₆ H ₁₂ = 4, V = 1 ч ⁻¹	68,9	247
0,5% Pt/алюмосиликат	318°C, 24,8 атм, H ₂ :C ₆ H ₁₂ = 4, V = 1 ч ⁻¹	30	248

кислотный окисел, свойства которых хорошо объясняются на основе теории бифункционального катализа. Особенности H-морденитовых катализаторов рассмотрены в работах [35, 36, 221, 222].

В табл. 10-14 сравниваются цеолитные и другие гетерогенные катализаторы изомеризации пентана, гексана и циклогексана. Приведенные данные показывают, что в ряде реакций цеолитные катализаторы превосходят по активности контакты на основе галогенированной окиси алюминия и аморфного алюмосиликата: высокая степень превращения углеводородов достигается при более низких (на 50-100°C) температурах; не требуются промотеры типа HF или HCl, хотя добавление галогенов позволяет дополнительно увеличить активность катализаторов [249]. Особенно высокой активностью обладают контакты на основе H-морденита. В частности,

изомеризацию пентан-гексановых фракций на содержащем благородный металл Н-мордените проводят при температуре около 250°С [16]. При использовании цеолитных катализаторов не требуется тщательной очистки и осушки сырья, циркулирующего водорода. Все это, а также высокая селективность и стабильность металлцеолитных контактов позволяют считать их наиболее прогрессивными катализаторами изомеризации углеводородов C₅ – C₆.

Заряженные металлом цеолиты типа Y и морденита являются эффективными катализаторами изомеризации этилбензола в ксилолы [21, 250–252]. Хорошие результаты получены на биметаллическом платино-иридиевом контакте [252]. При температуре 343°С, давлении 8 атм, молярном соотношении H₂ : C₈H₅C₂H₅ = 2 степень конверсии этилбензола на цеолите Y, содержащем 0,25% Pt и 0,1% Ir, составила 79,1%, а выход ксилолов – 61,8%. В тех же условиях на монометаллическом платиновом катализаторе превращение этилбензола прошло на 90,8%, выход ксилолов составил 37,8%.

Металлцеолитные катализаторы предложены для изомеризации ксилолов [253–255] и кумола в триметилбензолы [251–256]. В их состав могут входить медь и серебро [254].

Гидроизомеризация. Олефиновые, циклоолефиновые и ароматические углеводороды при контактировании с бифункциональными металлцеолитными катализаторами в присутствии водорода подвергаются гидроизомеризации [159, 163, 219, 220, 230, 257]. Соотношение продуктов гидрирования и гидроизомеризации зависит от состава контактов и условий процесса (табл. 10-15). Так, на цеолите CaY (SiO₂/Al₂O₃ = 3,4), содержащем 0,5% Pd, при 320°С, 30 атм, объемной скорости 0,5 ч⁻¹ и молярном соотношении H₂ : C₆H₆ = 5 выход метилциклопентана равен 20,1%, выход циклогексана – 63,50%. Повышение молярного соотношения SiO₂/Al₂O₃ в цеолитах CaY до 4,5 привело к резкому увеличению выхода метилциклопентана (67,3%), причем выход был выше полученного на том же катализаторе в сравнимых условиях из циклогексана (57%). Родиевый и иридиевый катализаторы и в этом случае проявляли высокую гидрокрекирующую активность: при 320°С на первом было получено 16,9%, а на последнем примерно 60% продуктов гидрокрекинга, тогда как гидроизомеризация протекала лишь на 12 и 5,8% соответственно (см. табл. 10-15). Эти катализаторы, а также платиновый катализатор 0,5% Pt-CaY при температурах до 180–200°С вели себя как монофункциональные и селективно гидрировали бензол в циклогексан (см. табл. 10-6). Полученные данные показывают, что свойства металлсодержащих цеолитов существенно зависят от условий их использования. Катализаторы на основе Н-морденита [219] и Н-зеолона [230] активны в гидроизомеризации бензола уже при 200–250°С (табл. 10-15). Олефины гидрируются при значительно более мягких условиях, чем ароматические углеводороды. Поэтому их гидроизомеризация протекает так же, как изомеризация соответствующих парафинов [220],

Таблица 10-15

Гидроизомеризация бензола, толуола и олефинов на металлцеолитных катализаторах

Катализатор	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	T, °C	P, атм	V, ч ⁻¹	H ₂ /СН (молярное)	Выход продуктов ^a , %
Бензол [163]						
0,5% Rh-CaY	3,4	320	30	0,5	5	МЦП 12; ЦГ 66,3; углеводороды C ₁ –C ₅ 16,9
0,5% Ir-CaY	3,4	320	30	0,5	5	МЦП 5,8; ЦГ 20,6; углеводороды C ₁ –C ₅ 60,0
0,5% Pt-CaY	3,4	320	30	0,5	5	МЦП 23,4; ЦГ 61,7; следы углеводородов C ₁ –C ₅
0,5% Pd-CaY	3,4	320	30	0,5	5	МЦП 20,1; ЦГ 63,5; следы углеводородов C ₁ –C ₅
	4,5	320	30	0,5	5	МЦП 67,3; ЦГ 28,4
0,5% Pd-Н-морденит ^b	10	250	30	1,0	5	МЦП 43,4; ЦГ 35,6; углеводороды C ₁ –C ₅ 5,6
5,0% Ni-Н-морденит ^b	10	250	30	1,0	5	МЦП 31,1; ЦГ 63,0; углеводороды C ₁ –C ₅ 1,4
Толуол [257]						
Pt-CaY		300	14	0,26	4	МЦП 55,6; диметилциклопентан 42,7
Циклогексен [159]						
0,5% Pt-CaY	4,1	310	30	13900 ^b	7,1	МЦП 18,5; ЦГ 80,2
Пентен-1 [220]						
0,5% Pt-CaY	4,1	350	30	17160 ^b	2,6	2-Метилбутан 4,3, н-пентан 92,7

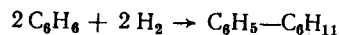
^a МЦП — метилциклопентан, ЦГ — циклогексан.

^b Данные работы [219].

^a Проточно-циркуляционная установка, кинетические эксперименты; скорость изомеризации циклогексена 15,9·10⁻³, пентена 15,6·10⁻³ г-моль/г. кат.ч.

по крайней мере на катализаторах, содержащих достаточное количество металла ($\geq 0,2\%$ Pt или Pd). Аналогично ведут себя циклоолефины [159].

Гидродимеризация бензола. Одной из интересных в теоретическом отношении реакций, которую могут ускорять полифункциональные металлцеолитные катализаторы, является гидродимеризация бензола в фенилциклогексан [258]



Она может протекать как на никель-, так и на палладийсодержащих цеолитах, но лучшие результаты получаются на никелевых катализаторах. Как видно из табл. 10-16, 12,8% Ni-Na-морденит, обладающий низкой кислотностью, ускоряет преимущественно гидрирование бензола в циклогексан. Напротив, Ni-NH₄-морденит, при разложении которого образуется Н-форма морденита, проявляет высокую селективность в отношении образования фенилциклогексана (68,8%). Еще больший выход этого углеводорода дает катализатор 13,2% Ni-NaY; Pd-HNaY менее эффективен. Метилциклопентан образуется в небольших количествах.

Таким образом, чтобы конвертировать бензол в фенилциклогексан, катализатор должен обладать кислотностью и гидрирующей активностью, причем эти функции должны быть сбалансированы.

Таблица 10-16

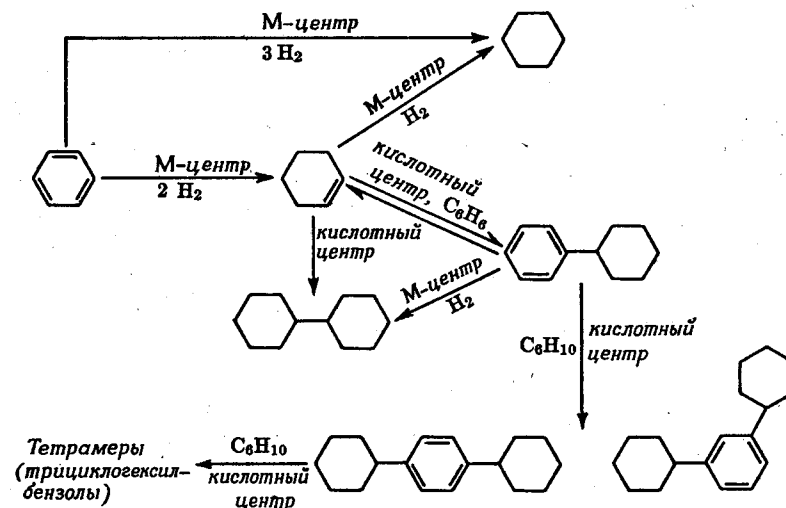
Гидродимеризация бензола на металлцеолитных катализаторах^а

Катализатор	Длительность реакции, ч	Степень превращения бензола, %	Выход в расчете на прореагировавший бензол, %				
			метилциклопентан	циклогексан	C ₁₈ (тример)	циклогексил-циклогексан	фенилциклогексан
12,8% Ni-Na-морденит	0,3	9,2	1,6	91,1	0	0	7,3
13,2% Ni-NaY	2,0	19,6	0,8	12,6	5,5	2,2	78,9
2,6% Ni-NH ₄ -морденит	1,0	13,3	1,4	19,1	3,1	7,6	68,8
0,3% Pd-HNaY	0,2	23,4	1,0	42,0	2,3	2,5	52,3

^а Опыты проводились в автоклаве при 200°C и 54,5 атм; расход катализатора: по 2 г 13,2% Ni-NaY и 0,3% Pd-HNaY и по 7 г 12,8% Ni-Na-морденита и 2,6% Ni-NH₄-морденита на 0,45 моля бензола.

В отсутствие гидрирующего металла реакция не протекает, но если гидрирующая активность слишком велика, то получается главным образом циклогексан. Большое значение имеет также кислотность катализатора. Бифункциональную природу катализаторов гидродимеризации подтверждают результаты исследования механической смеси частиц Ni/Al₂O₃ (гидрирующий контакт) с частицами аморфного алюмосиликатного катализатора крекинга. Эта смесь оказалась активным катализатором синтеза фенилциклогексана. На Ni/Al₂O₃ в идентичных условиях образуется только циклогексан, а на алюмосиликате реакции вообще не идут.

Чтобы образование фенилциклогексана было максимально селективным, конверсия бензола не должна превышать 30%; при больших степенях превращения бензола сильно возрастает выход продуктов тримеризации. Предполагается [258] следующая общая схема процесса:



Промежуточным продуктом считается циклогексен, образующийся при гидрировании бензола на металлическом центре М. Циклогексен гидрируется дальше в циклогексан либо десорбируется и мигрирует к кислотному центру, где протекает алкилирование бензола в фенилциклогексан. Аналогично получают продукты три- и тетрамеризации бензола. Результаты опытов со смесью циклогексена (меченного ¹⁴C) и бензола подтвердили справедливость этого предположения. Отметим, что активными катализаторами гидродимеризации бензола являются щелочные металлы, нанесенные на Al₂O₃, MgO, SiO₂ и другие носители [259]. В этом случае реакция протекает с участием поверхностных радикал-анионов [260].

Данные, приведенные в табл. 10-6, 10-15 и 10-16, показывают, что в зависимости от состава катализатора, условий его использо-

вания реакцию бензола с водородом можно направить в сторону образования преимущественно циклогексана, метилциклопентана либо фенилциклогексана. На примере этой реакции мы можем убедиться, что каталитические свойства металлцеолитных систем поддаются регулированию.

Другие реакции. Заряженные металлами VIII и IB групп цеолиты NaX, NaY, Na-морденит проявляют в реакциях углеводородов только одну функцию — катализируют их окисление, гидрирование или дегидрирование. В превращении *n*-масляного альдегида в присутствии водорода эти системы выступают в качестве типичных бифункциональных катализаторов [26].

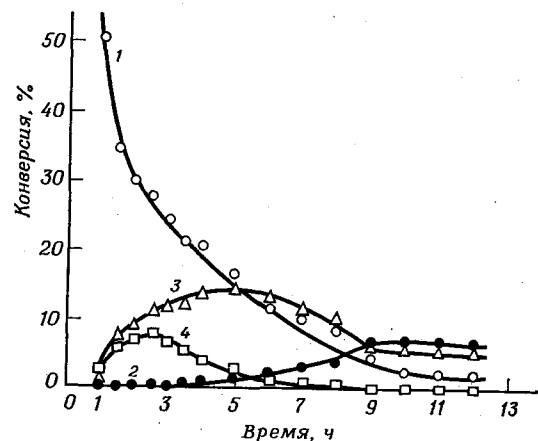


Рис. 10-7. Зависимость степени превращения масляного альдегида в бутанол (1), 2-этилгексеналь (2), 2-этилгексаналь (3) и 2-этилгексанол-1 (4) на катализаторе 4%Ni-NaY от продолжительности его работы при 200°С (молярное соотношение $n\text{-C}_4\text{H}_8\text{O} : \text{H}_2 = 1 : 1,4$; объемная скорость 0,53 ч⁻¹).

Как видно из рис. 10-7, на контакте 4%Ni-NaY, полученном пропиткой дегидрированного NaY раствором ацетилацетоната никеля в хлороформе с последующим разложением соли в токе воздуха при 500°С и восстановлением водородом при 450°С, наряду с бутанолом образуется изооктанол, 2-этилгексаналь и 2-этилгексеналь. Свойства катализатора существенно модифицируются в ходе реакции: по мере снижения его активности в гидрировании альдегида до бутанола возрастают выходы продуктов конденсации, при этом конверсия бутанола в 2-этилгексанол-1 и 2-этилгексеналь максимальна после 2,5 и 5 ч работы контакта соответственно, а выход 2-этилгексенала увеличивается в течение первых 9 ч и далее не меняется. Общая конверсия альдегида постепенно падает. Отмеченные зависимости связаны, очевидно, с различием адсорбционных коэффициентов исходного *n*-бутирала и продуктов его превращения. При

других температурах и давлениях профиль реакции может меняться. На цеолите NaY, не содержащем никель, идет только кротоновая конденсация *n*-масляного альдегида в 2-этилгексеналь [26].

По данным [25], на катализаторе 0,4%Pd-NaX при температуре 180°С и давлении 17 атм ацетон конвертируется в метилизобутилкетон с выходом 42%, селективность 95,8%. Эти результаты показывают, что катализатор одного и того же состава в зависимости от характера реакции может выступать и как моно-, и как полифункциональный.

Гидроконденсацию низших альдегидов предложено проводить на La-, Ce-, Cd-, Ba-, Sr-, Zn-, Ca- и декатионированных формах цеолитов типа X и Y, содержащих металлы группы платины или никеля [261]. Металлцеолитные катализаторы ускоряют также диспропорционирование алканов или изоалканов C₃ – C₇ в изоалканы с большим и меньшим молекулярным весом [262] и олигомеризацию олефинов C₂ – C₄ [263].

Заключение

Металлсодержащие цеолиты являются эффективными катализаторами большого числа органических и неорганических реакций, многие из которых лежат в основе важных процессов нефтепереработки и нефтехимии. Разработан ряд катализаторов, которые уже применяются или в ближайшем будущем начнут использоваться в промышленности.

Активность, селективность и стабильность металлцеолитных катализаторов в значительной степени определяются химическим составом и структурой цеолитного компонента, который в ряде случаев обуславливает их уникальные свойства. Каталитические функции металлцеолитных систем зависят от способа приготовления, модифицирования и условий использования; один и тот же катализатор может действовать как моно- или полифункциональный в зависимости от характера реакции и условий эксплуатации. Дальнейший прогресс в этой области связан с применением новых методов исследования, синтезом цеолитов новых типов, разработкой различных способов их направленного модифицирования.

Возможности заряженных металлом цеолитов как катализаторов выявлены еще далеко не полностью. Особый интерес представляют полиметаллические системы, полученные ионным обменом, пропиткой (одновременной или последовательной) и комбинированными методами.

Список литературы

1. Томас Ч., Промышленные каталитические процессы и эффективные катализаторы. М., Мир, 1973.
2. Вейсц П., Сб. «Катализ. Полифункциональные катализаторы и сложные реакции». М., Мир, 1965, стр. 9.
3. Слинкин А. А., Федоровская Э. А., Усп. хим., 40, 1857 (1971).
4. Ciapetta F. G., Wallase D. N., Catal. Rev., 5, 67 (1971).
5. Cinneide A. D. O., Clarke J. K. A., Catal. Rev., 7, 213 (1972).
6. Whyte T. E., Jr., Catal. Revs, 8, 117 (1973).
7. Rabo J. A., Pickert P. E., Stamires D. N., Boyle J. E., Actes Deuxieme Congres Internat de Catalyse, Paris, 1960, 2, 2055 (1961).
8. Rabo J. A., Pickert P. E., Mays R. L., Ind. Engng. Chem., 53, № 9, 733 (1961).
9. Weisz P. B., Frilette V. J., J. Phys. Chem., 64, 382 (1960).
10. Weisz P. B., Frilette V. J., Maatman R. M., Mower E. B., J. Catalysis, 1, 307 (1962).
11. Rabo J. A., Schomaker V., Pickert P. E., Proc. 3rd Internat. Congres Catal. Amsterdam, 1964, 2, 1264 (1965).
12. Oil Gas J., 67, № 24, 76 (1969).
13. Агафонов А. В., Маслянский Г. Н., Рогов С. П., Хавкин В. А., Шипикин В. В., Панникова Р. Ф., Нефтепереработка и нефтехимия, № 4, 1 (1971).
14. Mays R. L., Pickert P. E., Bolton A. P., Lanewala M. A., Oil Gas J., 63, № 20, 91 (1965).
15. Oil Gas J., 69, № 10, 44 (1971).
16. Kouwenhoven H. W., Van Zijll Langhout W. C., Chem. Eng. Progr, 67, № 4, 65 (1971); Petrol Petrochem. Int., 11, № 11, 64 (1971).
17. Symoniak M. F., Reber R. A., Victory R. M., Hydrocarbon Process, 52, № 5, 101 (1973).
18. Chen N. Y., Maziuk J., Schwartz A. B., Weisz P. B., Petrol. Int., 27, № 2, 42 (1969).
19. Burd S. D., Maziuk J., Hydrocarbon Process, 51, № 5, 97 (1972).
20. Burd S. D., Maziuk J., Oil Gas J., 70, № 27, 52 (1972).
21. Uhlic H. F., Prefferer W. C., Advan. Chem. Ser., 97, 204 (1970).
22. Миначев Х. М., Гаранин В. И., Исаков Я. И., Усп. хим., 35, 2151 (1966).
23. Pickert P. E., пат. США 3236904; С. А., 64, 17478а (1966).
24. Ршешцева М. А., Миначев Х. М., Нефтехимия, 11, 198 (1971).
25. Takagi K., Murakami M., Iketani K., пат. США 3666816; РЖХим, 1973, 7Н56П.
26. Исаков Я. И., Миначев Х. М., Усачев Н. Я., Изв. АН СССР, Сер. хим., 1175 (1972).
27. Morrison J., Oil Gas Int., 10, № 10, 52 (1970).
28. Chem. Engng. News, 48, № 28, 60 (1970).
29. Hall D. W., Dormish F. L., Hurley E., Jr., Ind. Engng. Chem., Prod. Res. Develop., 9, 234 (1970).
30. Brooks C. S., Advan. Chem. Ser., № 102, 426 (1971).
31. Miller R. L., Chem. Engn., 79; № 5, 60 (1972).
32. Ciapetta F. G., Chim. Ind., 51, 1173 (1969).
33. Szebenyi U., Klopp G., Gorgo-Kocsis E., Period. Polytechn. Chem. Eng., 15, 269 (1971).
34. Миначев Х. М., Исаков Я. И., Приготовление, активация и регенерация цеолитных катализаторов, М., ЦНИИТЭНефтехим, 1971.
35. Миначев Х. М., Гаранин В. И., Харламов В. В., Исакова Т. А., Кинетика и катализ, 13, 1101 (1972).
36. Kouwenhoven H. W., Advan. Chem. Ser., 121, 529 (1973).
37. Breck D. W., Milton R. M., пат. США 3013985; РЖХим., 1963, 8Л1211П.
38. Breck D. W., Bukata S., пат. США. 3200082; РЖХим, 1966, 18Л161П.
39. Breck D. W., Milton R. M., пат. США 3013982; РЖХим, 1963, 8Л118П.
40. Франц, пат. 1490184; С. А., 68, 106490d (1968).
41. Breck D. W., Milton R. M., пат. США 3013983; РЖХим, 1963, 8Л119П.
42. Франц, пат. 1285510; С. А., 58 2887d (1963).
43. Wolf F., Beyer H., Wehcke K., Wodtcke F., Пат. ГДР 40953; РЖХим., 1967, 10Л193П.
44. Breck D. W., пат. США 3013984; РЖХим., 1963, 8Л120П.

45. Castor C. R., пат. США 3013986; РЖХим., 1963, 8Л122П.
46. Castor C. R., Milton R. M., пат. США 3013987; РЖХим., 1963, 8Л123П; пат. ФРГ 1145152; С. А., 61, 3969а (1964).
47. Rabo J. A., Angell C. L., Kasai P. H., Schomaker V., Discus. Faraday Soc., 41, 328 (1966).
48. Dalla Betta R. A., Boudart M., Proc. 5th Internat. Congr. Catal., Miami Beach, 1972, North-Holland Publ. Co., Amsterdam, 1, 329 (1973).
49. Naccache C., Primet M., Mathieu M. V., Advan. Chem. Ser., 121, 266 (1973).
50. Gallezot P., Imelik B., Advan. Chem. Ser., 121, 66 (1973).
51. Ланидус А. Л., Исаков Я. И., Слинкин А. А., Аветисян Р. В., Миначев Х. М., Эйдус Я. Т., Изв. АН СССР, сер. хим., 1904 (1971).
52. Richardson J. T., J. Catalysis, 21, 122 (1971).
53. Грязнова З. В., Епишина Г. П., Михалева И. М., ДАН СССР, 203, 1339 (1972).
54. Zelenina M., Z. Anorg. Allgem. Chem., 387, 179 (1972).
55. Эйдус Я. Т., Миначев Х. М., Ланидус А. Л., Исаков Я. И., Аветисян Р. В., Изв. отд. хим. н. Болг. АН, 307 (1973).
56. Romanowksi W., Przem. Chem., 47, 741 (1968).
57. Yates D. J. C., J. Phys. Chem., 69, 1676 (1965); Chem. Engng. Progr. Sympos. Ser., 63, № 73, 56 (1967).
58. Tsutsumi K., Takahashi H., Bull. Chem. Soc. Japan, 45, 2332 (1972).
59. Исаков Я. И., Мурзабекова Н. В., Богомолов В. И., Миначев Х. М., Нефтехимия, 10, 520 (1970).
60. Tsutsumi K., Fuji S., Takahashi H., J. Catalysis, 24, 8 (1972).
61. Bukata S. M., Castor C. R., Milton R. M., пат. США 3013988; РЖХим, 1963, 16Л114П.
62. Breck D. W., Castor C. R., Milton R. M., пат. США 3013990; РЖХим, 1963, 8Л125П.
63. Ермаков Ю. Н., Кузнецов Б. Н., Кинетика и катализ, 13, 1355 (1972); ДАН СССР, 207, 644 (1972).
64. Miale J. N., Weisz P. B., пат. США 3136713; С. А., 61, 6839а (1964).
65. Frilette V. J., Maatman R. M., пат. США 3373109; РЖХим, 1969, 9Л233П.
66. Miale J. N., пат. США 3344058; РЖХим, 1969, 1П163П.
67. Chen N. Y., пат. США 3373110; С. А. 68, 108395а (1968).
68. Англ. пат. 1003252; С. А., 63, 12948g (1965).
69. Chen N. Y., Weisz P. B., Chem. Engng. Progr. Sympos. Ser., 63, № 73, 81 (1967).
70. Chen N. Y., франц. пат. 1525454; С. А., 71, 42776d (1969).
71. Weisz P. B., пат. США 3437586; РЖХим, 1970, 1П1175П.
72. Пат. США 3702293; РЖХим, 1973, 16П109П.
73. Reman W. G., Ali A. H., Schuit G. C. A., J. Catalysis, 20, 374 (1971).
74. Milsche R. T., Pollitzer E. L., пат. США 3544451; РЖХим, 1971, 17П144П.
75. Sutton E. A., Oil Gas J., 68, № 20, 100 (1970).
76. Gould G. D., McCoy C. S., Oil Gas J., 68, № 48, 49 (1970).
77. Oil Gas J., 70, № 37, 73 (1973).
78. Flanigen E. M., Adv. Chem. Ser., 121, 119 (1973).
79. Kerr G. T., Adv. Chem. Ser., 121, 219 (1973).
80. Cole J. E., Kouwenhoven H. W., Adv. Chem. Ser., № 121, 583 (1973).
81. Rieker L., Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 73, 331 (1969).
82. Рубинштейн А. М., Миначев Х. М., Слинкин А. А., Гаранин В. И., Ашавская Г. А., Изв. АН СССР, сер. хим., 786 (1968).
83. Ионе К. Г., Бобров Н. Н., Борсков Г. К., Вострикова Л. А., ДАН СССР, 210, 388 (1973).
84. Kubo T., Arai H., Tominaga H., Kunugi T., Bull. Chem. Soc. Japan, 45, 607 (1972).
85. Kubo T., Arai H., Tominaga H., Kunugi T., Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 1968 (1971).
86. Wilson G. R., Hall W. K., J. Catal., 17, 190 (1970).
87. Scholten J. J. F., Konvalinka J. A., Trans. Faraday Soc., 65, № 561, part 9, 2465 (1969).
88. Chutoransky P., Jr., Kranich W. L. J. Catal., 21, 1 (1971).
89. Lawson J. D., Rase H. F., Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop., 9, 317 (1970).
90. Jutasi E., Beyer H., Czarán E., Acta chim. Acad. Sci Hungary, 58, 427 (1968).
91. Lewis P. H., J. Catalysis, 11, 162 (1968).
92. Boudart M., Advan. Catal., 20, 153 (1969).
93. Weller S. W., Montagna A. A., J. Catalysis, 20, 394 (1971).

94. Пенчев В., Каназирев В., Изв. отд. хим. н. Болг. АН, **6**, 381 (1973).
95. Мащенко А. И., Бронников О. Д., Дмитриев Р. В., Гаранин В. И., Казанский В. Б., Миначев Х. М., Кинетика и катализ, **15**, 1603 (1974).
96. Литтл Л., Инфракрасные спектры адсорбированных молекул, М., Мир, 120 (1969).
97. Багратишвили Г. Д., Доксопуло Т. П., Агладзе Л. Д., Сообщ. АН Груз. ССР, **60**, 589 (1970).
98. Figueras F., Gomes R., Primet M., Adv. Chem. Ser., **121**, 480 (1973).
99. Миначев Х. М., Антошин Г. В., Шпиро Е. С., Новрузов Т. А., Изв. АН СССР, сер. хим., 2134 (1973).
100. Romanowski W., Roczn. Chem., **45**, 427 (1971).
101. Herd A. C., Pope C. G., J. Chem. Soc., Faraday Trans I, **69**, 833 (1973).
102. Egerton T. A., Vickerman J. C., J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, **69**, 39 (1973).
103. Mintshev C., Steinbach F., Proc. 3rd Intern. Conf. Molecular Sieves, Zurich, 1973, p. 401.
104. Brooks C. S., Christopher G. L. M., J. Catal., **10**, 211 (1968).
105. Giola F., Greco G., Drioli E., Chim. Ind., **51**, 457 (1969).
106. Пенчев В., Минчев Хр., Цоловски И., Изв. отд. хим. н. Болг. АН, **3**, 529 (1970).
107. Пенчев В., Изв. отд. хим. н. Болг. АН, **4**, 573 (1971).
108. Пенчев В., Минчев Хр., Изв. отд. хим. н. Болг. АН, **6**, 403 (1973).
109. Миначев Х. М., Антошин Г. В., Шпиро Е. С., Исаков Я. И., Изв. АН СССР, сер. хим., 2131 (1973).
110. Olson D. H., J. Phys. Chem., **72**, 4366 (1968).
111. Gallezot P., Ben Taarit Y., Imelik B., J. Catalysis, **26**, 481, (1972).
112. Gallezot P., Imelik B., J. Phys. Chem., **77**, 652 (1973).
113. Egerton T. A., Vickerman J. C., J. Chem. Soc. Faraday Trans I, **69**, 39 (1973).
114. Guilleux M. F., Tempere J. F., Compt. Rend. Acad. C272, Sci., 2105 (1971).
115. Herd A. C., Pope C. G., J. Chem. Soc. Faraday Trans: I, **69**, 833 (1973).
116. Delgass W. N., Garten R. L., Boudart M., J. Phys. Chem., **73**, 2970 (1969).
117. Morice J. A., Rees L. V. C., Trans. Faraday Soc., **64**, 1388 (1968).
118. Rabo J. A., Angell C. L., Kasai P. H., Schomaker V., Chem. Eng. Progr. Symp. Ser., **63**, № 73, 31 (1967).
119. Nowak E. J., Coras R. M., J. Catalysis, **7**, 50 (1967).
120. Benson J. E., Kohn H. W., Boudart M., J. Catalysis, **5**, 307 (1966).
121. Verhoeven W., Delmon B., Compt. Rend. Acad. Sci., **C262**, 33 (1966); Bull. Chim. Soc. France, **1966**, 3065.
122. Charcosset H., Frety R., Soldat A., Trambouze Y., J. Catalysis, **22**, 204 (1971).
123. Selenina M., Wencke K., Monatsber. Dtsch. Acad. Wiss., **8**, 886 (1966).
124. Penchev V., Minachev H., Kanazirev V., Tsolovski I., Adv. Chem. Ser., **102**, 434 (1971).
125. Penchev V., Davidova N., Kanazirev V., Minchev H., Neinska Y., Adv. Chem. Ser., № 121, 461 (1973).
126. Brownlie I. C., Fryer J. R., Welb G., J. Catalysis, **14**, 263 (1969).
127. Рубинштейн А. М., Слинкин А. А. и др., Кинетика и катализ, **11**, 295 (1969).
128. Nacache C. M., Ben Taarit Y., J. Catalysis, **22**, 171 (1971).
129. Turkevich J., Оло У., Adv. Chem. Ser., **102**, 315 (1971).
130. Миначев Х. М., Дмитриев Р. В., Бронников О. Д., Гаранин В. И., Новрузов Т. А., Кинетика и катализ, **13**, 1095 (1972).
131. Пенчев В., Каназирев В., Минчев Хр., Докл. Болг. АН, **22**, 899 (1969).
132. Франц. пат. 1562569; С. А., 66348П (1970).
133. Garwood W. E., пат. США 3544650; РЖХим, **1971**, 15Л203П.
134. Rabo J. A., Poutsma M. L., Skeels G. W., Proc. 5th Internat. Congr. Catal., Miami Beach, 1972, **2**, 1353 (1973).
135. Миначев Х. М., Гаранин В. И., Новрузов Т. А., Изв. АН СССР, сер. хим., 330 (1973).
136. Миначев Х. М., Гаранин В. И., Харламов В. В., Пигузова Л. И., Витухина А. С., Нефтехимия, **9**, 808 (1969).
137. Афанасьев А. И., Дорогочинский А. З., Вольвова Е. Г., Нефтепереработка и нефтехимия, № 1, 39 (1966).

138. Афанасьев А. И., Дорогочинский А. З., Вольвова Е. Г., Мирский Я. В., Нефтепереработка и нефтехимия, № 10, 18 (1968).
139. Yamamoto N. et al., Bull. Japan Petrol. Inst., **8**, 13 (1966).
140. Yamamoto N. et al., J. Japan Petrol. Institut., **9**, 531 (1966).
141. Young D. A., пат. США 3287256, С. А., 66, 30775m (1967); пат. США 3239451, РЖХим, **1967**, 12П124П; пат. США 3342725, РЖХим, **1968**, 21П112П.
142. Martin H. Z., пат. США 3313802; РЖХим, **1968**, 16П149П.
143. Sinfelt J. et al., пат. США 3346510; РЖХим, **1969**, 10Х239П.
144. Kay N. L., пат. США 3424671; РЖХим, **1970**, 5П183П.
145. Топчиева К. В., Дорогочинская В. А., Химия и технология топлив и масел, № 11, 6 (1973).
146. Stormont D. H., Oil Gas J., **65**, № 14 (1967).
147. Turman K., Aitken R. W., Lawrence P. A., Бельг. пат. 638072, С. А., **62**, 8915h (1965).
148. Бурсуан Н. Р., Шавандин Ю. А., Ставрова Г. В., Волнухина Н. К., Кинетика и катализ, **12**, 769 (1971).
149. Англ. пат. 1148545, С. А., 71, 14824z (1969).
150. Sale E. E., пат. США 3238120, РЖХим, **1967**, 7П126П.
151. Hansford R. C., Hass R. H., пат. США 3287527, РЖХим, **1968**, 15П171П.
152. Пат. США 3418256, РЖХим., **1970**, 6П268П; франц. пат. 1489105, С. А., **68**, 88815g (1968).
153. Weisz P. B., Erdöl u. Kohle, **18**, 525 (1965).
154. Juguin V., Clement C., Leprince P., Montarnal R., Bull. Soc. Chim. France, 709 (1966).
155. Грязнова З. В., Колодиева Е. В., ДАН СССР., **190**, 1383 (1970).
156. Грязнова З. В., Колодиева Е. В., Вест. МГУ, сер. хим., **11**, 615 (1970).
157. Борунова Н. В., Фрейдлин Л. Х., Неймарк И. Е., Ильин В. Г., Гвинтер Л. И., Сб. «Цеолиты, их синтез, свойства и применение», М.—Л., Наука, 1965, стр. 380.
158. Миначев Х. М., Гаранин В. И., Исаков Я. И., Пигузова Л. И., Витухина А. С., Сб. «Цеолиты, их синтез, свойства и применение», М.—Л., Наука, 1965, стр. 374.
159. Гаранин В. И., Курчи У. М., Миначев Х. М., Кинетика и катализ, **9**, 1080 (1968).
160. Миначев Х. М., Гаранин В. И., Проблемы кинетики и катализа, **11**, 214 (1966).
161. Topchieva K. V., Minachev Kh. M. et al., Proc. 7th World Petroleum Congr., **5**, 379 (1967).
162. Ряшенцева М. А., Миначев Х. М., Аваев В. И., авт. свид. СССР, № 364584; РЖХим, **1973**, 17Н120П.
163. Миначев Х. М., Гаранин В. И., Пигузова Л. И., Витухина А. С., Изв. АН СССР, сер. хим., 1001 (1966).
164. Арешидзе Х. И., Чиавадзе Г. О., Сообщ. АН ГрузССР, **56**, 97 (1969).
165. Areshidze Kh. I., Sikharulidze N. G., Dzhaashvili O. A., англ. пат. 1257607, С. А., **76**, 45816 (1972).
166. Грязнова З. В., Баландин А. А., Глотова Э. Ф., Цицишвили Ф. В., Андроникашвили Т. Г., Крупенникова А. Ю., ДАН СССР, **175**, 381 (1967).
167. Сокольский Д. В., Гоголь Н. А., Шлиомензон Н. Л., ЖФХ, **46**, 1767 (1972).
168. Сокольский Д. В., Гоголь Н. А., Шлиомензон Н. Л., Кинетика и катализ, **13**, 982 (1972).
169. Жубанова Л. Д., Вест. АН КазССР, № 10, 53 (1971).
170. Fritelle V. J., Weisz P. B., пат. США 3529033; РЖХим, **1971**, 11Н220П.
171. Schuit G. C. A., Van Reijen L. L., Adv. Catal., **10**, 242 (1958); Kubicka H., J. Catalysis, **12**, 223 (1968).
172. Reisz C. H., Weber H. S., J. Am. Oil. Chem. Soc., **41**, 464 (1964).
173. Галич Л. Н., Голубченко И. Г., Гутьря А. А., Гутьря В. С., Неймарк И. Е., Сб. «Синтетические цеолиты», Изд-во АН СССР, М., 1962, стр. 260.
174. Галич П. Н. и др., сб. «Нефтехимия», Изд-во АН Турк. ССР, Ашхабад, 1963, стр. 63.
175. Галич П. Н., Гутьря В. С., Неймарк И. Е. и др., Сб. «Нефтехимия», Киев, Наукова думка, 1964, стр. 13.
176. Пенчев В. Ж., Колева М. М., Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, стр. 580.

177. Kubo T., Arai H., Tominaga H., Kunugi T., Bull. Chem. Soc. Japan, 45, 613 (1972).
 178. Milton R. M., англ. пат. 1115521; РЖХим, 1969, 8П148П.
 179. Milton R. M. англ. пат. 1106171, РЖХим, 1969, 2П175П.
 180. Пат. США 3458593, РЖХим, 1970, 17Н4П; пат. США 3458592, РЖХим, 1970, 16Н12П.
 181. Пат. США 3700749; РЖХим, 1973, 178П.
 182. Miale J. N., Weisz P. V., франц. пат. 1534457; С. А. 71, 72652с (1969).
 183. Даль В. И., Раскина Л. С., Морока Е. Е., Изв. вузов, Нефть и газ, № 9, (1968).
 184. Milton R. M., англ. пат. 1115061; РЖХим, 1969, 12П143П.
 185. Giordano N., Montelatici S., Zen C., Proc. 3th Intern. Conf. Molecular Sieves, Zurich, 1973, p. 449.
 186. Firth J. G., Holland H. B., Nature, 217, № 5135, 1252 (1968).
 187. Окружнов А. М., Измайлов Р. И., Виробляч Р. А., Нефтехимия, 4, 676 (1964).
 188. Окружнов А. М., Измайлов Р. И., Виробляч Р. А., Нефтехимия, 4, 850 (1964).
 189. Пенчев В., Давидова Н., Изв. отд. хим. н. Болг. АН, 4, 409 (1971).
 190. Lawrance P. A., Goble A. G., англ. пат. 989269, С. А., 63, 2824е (1965); пат. ФРГ 1229221, С. А. 66, 39609 т (1967).
 191. Olive M. F., англ. пат. 1240115; РЖХим, 1971, 24П282П.
 192. Kelly J. T., Hall D. W. Пат. США 3494976; РЖХим, 1971, 7Н37П.
 193. Пат. США 3512772; РЖХим, 1971, 10П193П.
 194. Поспелова Т. А., Шехобалова В. И., Кобозев Н. И., ЖФХ, 45, 1462, 1775 (1971).
 195. Мартынюк Т. Г., Поспелова Т. А., Шехобалова В. И., Кобозев Н. И., ЖФХ, 47, 406 (1973).
 196. Воронин В. В., Миначев Х. М., Левицкий И. И., Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 2616.
 197. Centola P., Terzaghi G., Del Rosso R., Pasquon I., Chim. Ind., 54, 775 (1972).
 198. Che M., Dutel J.-F., Primet M., Proceedings of the 3rd International Conference on Molecular Sieves. Zurich, 1973, p. 394.
 199. Mattox W. J., Arey W. F., пат. США 3253887; РЖХим, 1967, 16Л170П.
 200. Миначев Х. М., Гаранин В. И., Пигузова Л. И., Витухина А. С., Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 129.
 201. Pichler H., Schulz H., Reitmeyer H. O., Weitkamp J., Erdöl u. Kohle-Erdgas-Petrochem. ver. Brennst.-Chem., 25, 494 (1972).
 202. Kittrell J. R., пат. США 3558472; РЖХим, 1971, 19Л257П.
 203. Kluksdahl H. E., пат. США 3660310; С. А. 77, 51003а (1972).
 204. Pollitzer E. L., пат. США 3594310; РЖХим, 1972, 8П118П.
 205. Окружнов А. М., Вольфсон И. С., Нефтепереработка и нефтехимия, № 9, 21 (1970).
 206. Вольфсон И. С., Окружнов А. М., Нефтепереработка и нефтехимия, № 8, 22 (1971).
 207. Beecher R., Voorhies A., Eberly P., Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop., 7, 203 (1968).
 208. Voorhies A., Hatcher W. J., Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop., 8, 361 (1969).
 209. Yan T. Y., J. Catal., 25, 20 (1972).
 210. Weitkamp J., Schulz H., J. Catal., 29, 361 (1973).
 211. Robson H. E., Hamner G. P., Arey W. F., Advan. Chem. Ser., 102, 417 (1971).
 212. Chen N. Y., Garwood W. E., Advan. Chem. Ser., 121, 575 (1973).
 213. Пигузова Л. И., Паршина А. И., Агафонов А. В., Осипов Л. Н., Хавкин В. А., Нефтепереработка и нефтехимия, № 10, 4 (1968).
 214. Паршина А. И., Агафонов А. В., Пигузова Л. И., Осипов Л. Н., Хавкин В. А., Нефтепереработка и нефтехимия, № 12, 17 (1966).
 215. Milaskey V. F., пат. США 3620963; РЖХим, 1972, 17П242П.
 216. Morris H. C., пат. США 3663430; РЖХим, 1973, 3П183П.
 217. Egan C. J., пат. США 3647681; РЖХим, 1972, 24П261П.
 218. Куркчи У. М., Гаранин В. И., Миначев Х. М., Кинетика и катализ, 9, 571 (1968).
 219. Миначев Х. М., Гаранин В. И., Харламов В. В., Исакова Т. А., Сендеров Э. Э., Изв. АН СССР, сер. Хим., 1969, 1737.

220. Куркчи У. М., Гаранин В. И., Миначев Х. М., Научн. труды Самарканд. ун-та, вып. 167, 159 (1969).
 221. Миначев Х. М., Гаранин В. И., Харламов В. В., Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 835.
 222. Minachev Kh. M., Garani V. I., Isakova T. A., Kharlatov V. V., Bogomolov B. I., Adv. Chem. Ser., № 102, 441 (1971).
 223. Гаранин В. И., Миначев Х. М., Исакова Т. А., Нефтехимия, 12, 501 (1972).
 224. Voorhies A., Bryant P. A., Amer. Inst. Chem. Eng. J., 14, 852 (1968).
 225. Beecher R., Voorhies A., Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop., 8, 366 (1969).
 226. Voorhies A., Hopper J. R., Advan. Chem. Ser., 102, 410 (1971).
 227. Eberly P. E., Kimberlin C. N., Voorhies A., J. Catalysis, 22, 419 (1971).
 228. Hopper J. R., Voorhies A., Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop., 11, 294 (1972).
 229. Allan D. E., Voorhies A., Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop., 11, 159 (1972).
 230. Clement C., Leprince P., Montarnal R., Bull. Soc. Chim. France, 1021, 1966.
 231. Топчиева К. В., Дорогощинская В. А., ДАН СССР, 208, 1415 (1973).
 232. Пигузова Л. И., Прокофьева Е. Н., Дубинин М. М., Бурсиан Н. Р., Шавандин Ю. А., Кинетика и катализ, 10, 315 (1969).
 233. Schulz H. F., Weitkamp J. H., Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop., 11, 46 (1972).
 234. Dubovik R., Jaworska Z., Kulak S., Wrzyszczyk J., Pr. nauk. inst. chem. i technol. nafty i wegla PWr., № 7, 19 (1971); № 10, 12 (1972).
 235. Schulz H., Weitkamp J., Eberth Z., Proc. 5th Internat. Congr. Catal., Miami Beach, 1972, 2, 1229 (1973).
 236. Adams C. E., Kimberlin C. N., англ. пат. 1143140; РЖХим, 1970, 4Н155П.
 237. Lanewala M. A., Pickert P. E., Bolton A. P., J. Catalysis, 9, 95 (1967).
 238. Bolton A. P., Lanewala M. A., J. Catalysis, 18, 1 (1970).
 239. Ootoma H., Arai Y., Ukihashi H., Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 2249 (1969).
 240. Jacobs P. A., Van Cauwelaert F. H., Vansant E. F., Uytterhoeven J. B., J. Chem. Soc. Faraday Trans. I., 69, 1056 (1973).
 241. Миначев Х. М., Дмитриев Р. В., Исаков Я. И., Бронников О. Д., Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 2689.
 242. Pickert P. E., Rabo J. A., Dempsey E., Schomaker V., Proc. 3rd Internat. Congr. Catalysis, Amsterdam, 1964, 1, 714 (1965).
 243. Маслянский Г. Н., Бурсиан Н. Р., Баркан С. А., Кобелев В. А., Телегин В. Г., Изв. вузов, Химия и техн., 3, 359 (1960).
 244. Haensel V., Donaldson G., Ind. Eng. Chem., 43, 2102 (1951).
 245. Ciapetta F. G., Hunter J. B., Ind. Eng. Chem., 45, 155 (1953).
 246. Ciapetta F. G., Hunter J. B., Ind. Eng. Chem., 45, 147 (1953).
 247. Ciapetta F. G., Hunter J. B., Ind. Eng. Chem., 45, 159 (1953).
 248. Чанетта Ф. Г., Добре М. Р., Бейкер Р. В., «Катализ в нефтеперерабат. и нефтехим. промыш.», кн. 2, М., Гостоптехиздат, 1961, стр. 464.
 249. Voorhies A., Kimberlin C. N., Пат. США 3630965; РЖХим, 1972, 20Л127П.
 250. Mitsche R. T., пат. США 3409686; РЖХим, 1970, 6Н207П.
 251. Donaldson G. R., Pollitzer E. L., пат. США 3409685; РЖХим, 1970, 6Н208П.
 252. Brodbeck J. J., пат. США 3538174; РЖХим, 14Н159П.
 253. Burnett R. L., пат. США 3390199; РЖХим, 1969, 16Н184П.
 254. Dvoretzky I., Benesi H. A., пат. США 3281482; РЖХим, 1968, 6Н195П.
 255. Olive M. F., Dovey G., Keen I. M., англ. пат. 1291928, РЖХим, 1973, 11Н106П.
 256. Mitsche R. T., Pollitzer E. L., пат. США 3544451; РЖХим, 1971, 17П144П.
 257. Kovach S. M., Kmecak R. A., пат. США 3631117; С. А. 76, 71554р (1972).
 258. Slaugh L. H., Leonard J. A., J. Catalysis, 13, 385 (1969).
 259. Slaugh L. H., Tetrahedron, 24, 4525 (1968).
 260. Carter G. B., Dewing J., Pumphrey N. W. J., Proc. 5th Internat. Congr. Catal., Miami Beach, 1972, 1, 329 (1973).
 261. Япон. пат. 7213'017; С. А., 77, 19178а (1972).
 262. Chloupek F. J., пат. США 3668269; РЖХим, 1973, 4П146П.
 263. Biale C., пат. США 3644565; РЖХим, 1972, 24Н231П.

Глава 11.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ
ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ КРЕКИНГА

Дж. Маге

Petroleum Chemicals Research Department,
Davison Chemical Division of W. R. Grace & Co.,
Washington Research Center, Columbia, Md. 21044

Дж. Блажек

Petroleum Chemicals Department,
Davison Chemical Division of W. R. Grace & Co.,
Baltimore, Md. 21203

Четверть века назад на нефтеперерабатывающие заводы США ежедневно поступало около 0,7 млн. т нефти, а сейчас это количество превышает 1,7 млн. т, причем около 35% этого сырья подвергается каталитическому крекингу. Хотя за эти годы число действующих предприятий снизилось с 400 до 254, их средняя мощность настолько возросла, что в данное время на долю 54 заводов падает 66% ежегодно перерабатываемого сырья. Изменения, происшедшие с 1947 г., отразились не только на числе и мощности нефтеперерабатывающих заводов, но и на катализаторах крекинга. Синтетические аморфные алюмосиликаты и природные глины постепенно вытеснялись цеолитсодержащими крекирующими катализаторами. В настоящее время основное производство промышленных цеолитсодержащих катализаторов для установок с кипящим слоем сосредоточено в следующих фирмах: Davison Chemical Division of W. R. Grace & Co., American Cyanamid Co., Filtrol Corp. и Houdry Division of Air Products and Chemicals, Engelhard Minerals & Chemicals Corp. Компания Mobil Oil Corp. является главным производителем цеолитсодержащих катализаторов для установок с движущимся слоем.

Цеолиты, используемые для получения промышленных крекирующих катализаторов, представляют собой синтетические разновидности природного фожазита. До 1964 г. промышленного производства синтетического фожазита практически не существовало, тогда как в последнее десятилетие только для каталитического крекинга ежегодно выпускается 9—12 тыс. т этого цеолита. Подобный рост главным образом связан с тем, что применение цеолитсодержащих катализаторов дало возможность повысить глубину превращения сырья, выходы бензина и одновременно снизить остаточное содержание кокса, что оказалось весьма важным, поскольку в этот период резко увеличилась потребность в бензине и необходимо было поднять мощность установок.

В ряде глав данной монографии уже рассмотрены вопросы, связанные с активными центрами цеолитов, кинетикой и механизмом реакций крекинга на цеолитах (гл. 8 и 9), молекулярно-ситовыми эффектами в катализе (гл. 12), диффузионными явлениями в ходе этих реакций (гл. 7), поэтому мы подобных проблем касаться не будем. В данной главе описаны отдельные стадии процесса приготовления цеолитных катализаторов крекинга в лабораторных условиях и в промышленности и проанализированы причины разной активности и селективности катализаторов, дезактивированных в лаборатории и в действующих промышленных установках. В настоящее время в промышленности используют новые модели реакторов, позволяющие оптимизировать условия переработки на цеолитсодержащих катализаторах различного по качеству сырья, поэтому мы также обсудим особенности новых технологических схем.

Некоторые практические вопросы приготовления
цеолитных катализаторов крекинга

Нейтрализуя силикат натрия кислотой в строго определенных условиях, можно получить ряд практически важных продуктов осаждения SiO_2 . В результате частичной нейтрализации растворов, содержащих различные количества силиката и алюмината, образуются соединения, отличающиеся от продуктов осаждения каждого из этих компонентов. Если же растворы силиката и алюмината взять в определенном соотношении и выпавший осадок выдержать при высокой температуре, то при этом образуется цеолит — кристаллический алюмосиликат с совершенно особыми свойствами. Знание закономерностей реакций, протекающих в водных алюмосиликатных системах, оказало большую помощь в разработке методов получения активных и стабильных катализаторов крекинга.

Выпускаемые в настоящее время цеолитные крекирующие катализаторы состоят из матрицы и цеолита. Матрица обычно сама по себе обладает каталитической активностью, но значительно меньшей, чем цеолит. На установках крекинга в кипящем слое наибольшее распространение получили микросферические катализаторы со средним размером частиц 60 мкм, и в данной главе подробно говорится об их получении, испытании и промышленном использовании.

При получении эффективных крекирующих катализаторов на основе цеолитов необходимо иметь в виду следующее:

1. Современные промышленные установки крекинга не в состоянии полностью использовать активность чисто цеолитных катализаторов. Поэтому, чтобы снизить активность катализатора до приемлемых значений, цеолиты необходимо разбавлять матрицей.

2. Как матрица, так и цеолит должны выдерживать жесткие условия современного производственного процесса и обладать устой-

чивостью к высокотемпературной гидротермальной обработке, которой катализаторы подвергаются в промышленном регенераторе. Кроме того, частицы катализатора должны иметь достаточную механическую прочность и при взаимных соударениях или ударах о стенку реактора не должны измельчаться до размеров < 30 мкм, иначе они будут уноситься током воздуха.

3. Пористая структура матрицы должна способствовать достижению требуемой активности и селективности цеолитсодержащего катализатора. Влияние матрицы может быть как положительным, так и отрицательным, но найти оптимальную структуру пока еще сложно из-за недостаточной изученности этого вопроса.

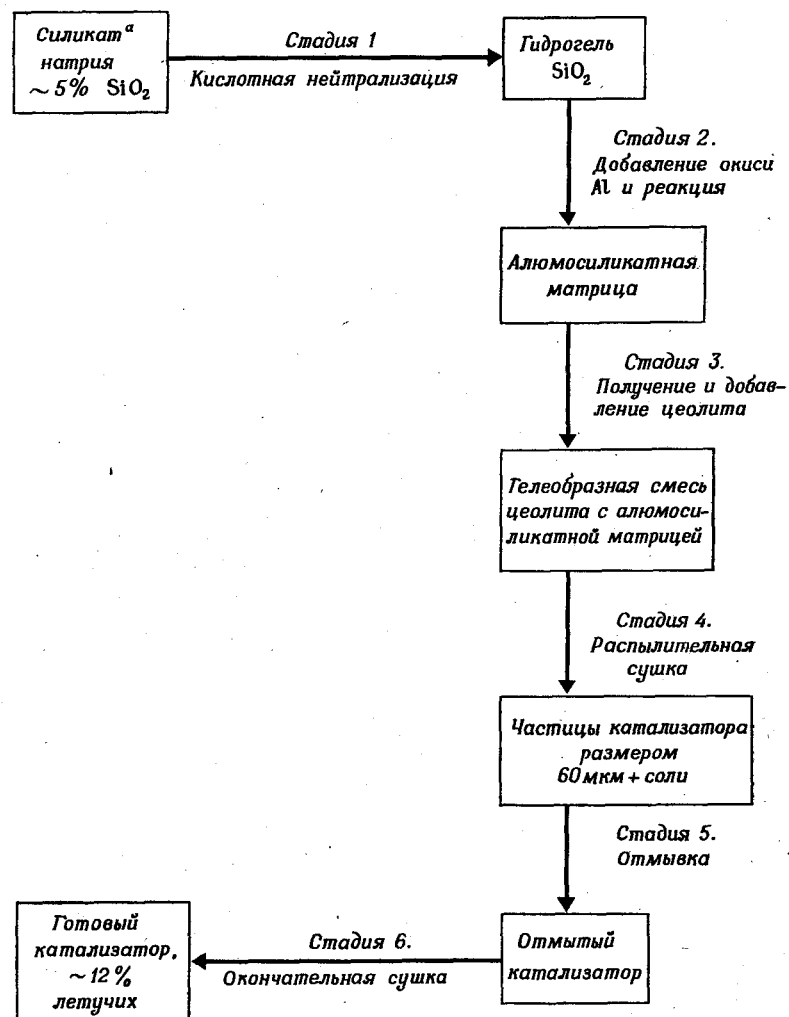
Промышленное производство катализаторов для крекинга в кипящем слое

По технологии приготовления эти катализаторы делятся на две основные группы. В катализаторах первой группы чистые или модифицированные цеолиты введены в высокопористые матрицы, такие, как аморфные алюмосиликаты или близкие к ним гели. К этой же группе относятся и полусинтетические катализаторы, содержащие глину. Вторая группа — это катализаторы, в которых чистые или модифицированные цеолиты диспергированы в низкопористых матрицах, например в природных глинах (монтмориллонитовых, каолиновых, галлуазитовых и т. д.). Схемы получения цеолитов и соответствующих катализаторов обеих групп, хотя и имеют ряд общих черт, все же существенно различаются.

Приготовление цеолитных катализаторов на основе силикаалюмогелей. Большинство выпускаемых в настоящее время цеолитных катализаторов получают, вводя цеолит в силикаалюмогель, содержащий обычно добавку каолиновой глины. Подобная матрица каталитически активна, и регулирование активности, а также стабильности ее пористой структуры подробно изучалось в течение многих лет [1, 2]. Упрощенная схема приготовления типичного цеолитного катализатора с матрицей такого типа приведена ниже.

Характеристика отдельных стадий приготовления катализаторов.

Стадия 1: кислотная нейтрализация. На этой стадии формируется пористая структура катализатора [3—5]. Рис. 11-1 показывает, как осаждение под действием различных агентов (сильной неорганической кислоты, сульфата алюминия и двуокиси углерода) отражается на распределении пор катализатора. Сравнить структуры гелей имеет смысл лишь в том случае, если для их получения использовались растворы силикатов равной концентрации, соотношение $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ было одним и тем же, а температуры синтеза одинаковыми. Обычно в силикате, который используют в лаборатории и на производстве, соотношение $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ примерно равно 3,2, а мо-



лекулярный вес частиц в свежеприготовленном растворе приблизительно равен 325 [6]. Если пробы этого силикатного раствора обрабатывать различными кислотами при одинаковом pH и постоянной температуре, то образование гелей происходит примерно за равные промежутки времени. Для выпадения геля не требуется полной нейтрализации натрия; так, например, в растворе силиката натрия

^a Часто при производстве катализаторов на основе гелей готовят так называемые полусинтетические матрицы, т. е. алюмосиликатные матрицы, содержащие каолиновую глину. В таких случаях каолиновая или другая глина добавляется в раствор силиката до осаждения геля для лучшего связывания глинистых и силикатных частиц.

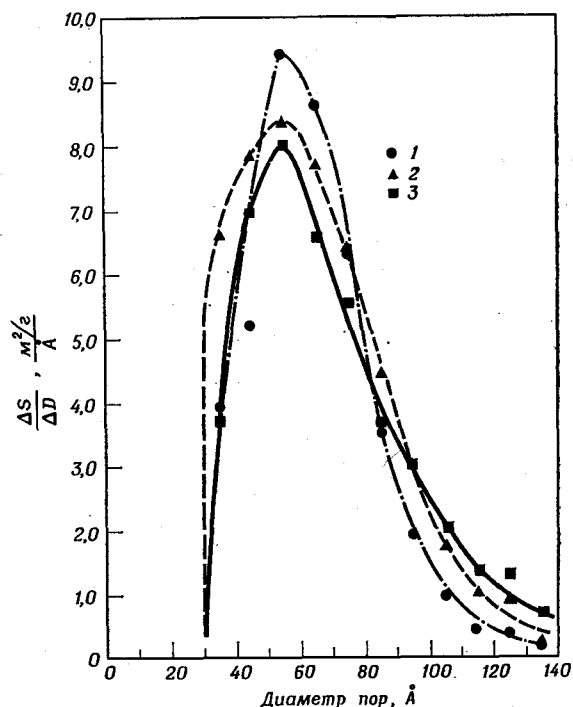


Рис. 11-1. Распределение удельной поверхности по диаметру пор аморфного алюмосиликатного катализатора (13% Al_2O_3) при осаждении различными агентами. Осаждение проводилось при pH 10,4, 4% SiO_2 : 1 — H_2SO_4 ; 2 — CO_2 ; 3 — $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

с содержанием SiO_2 5,5% образование геля при 40°C наблюдается уже через 5–10 мин, когда прореагировало всего 50% Na. В определенных пределах пористую структуру катализатора можно регулировать, меняя длительность и температуру гелеобразования, концентрацию SiO_2 , а также длительность и температуру выдерживания образовавшегося силикагеля (табл. 11-1).

Табл. 11-1 показывает, как влияют условия осаждения (температура, длительность и степень нейтрализации натрия в силикате) на пористую структуру аморфного крекирующего катализатора (13% Al_2O_3 , 87% SiO_2). Для сравнения взяты четыре катализатора с одинаковым удельным объемом пор ($0,77 \text{ см}^3/\text{г}$) и одним и тем же химическим составом. Для приготовления катализаторов использовали раствор Na_2SiO_4 с 5,5% SiO_2 ; получали этот раствор, разбавляя деионизованной водой продажный силикат натрия Philadelphia Quartz Co. Источником гидроксида алюминия служил химически чистый сульфат алюминия.

Аналогичных изменений пористой структуры можно ожидать

Таблица 11-1

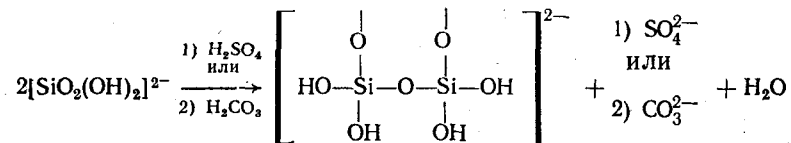
Влияние условий осаждения гидрогеля (длительность, температура и полнота нейтрализации натрия) на структуру крекирующего катализатора

	Катализатор			
	1	2	3	4
Степень связывания Na_2O , %	60	60	115	115
Длительность осаждения геля, мин	5,0	5,0	0,25	0,25
Температура осаждения и старения геля, $^\circ\text{C}$	33	44	33	40
Длительность старения геля, мин	90	40	90	40
Удельная поверхность катализатора, $\text{м}^2/\text{г}$	470	365	605	530
Средний диаметр пор (по данным измерения удельной поверхности методом БЭТ), Å	58	78	51	62
Распределение пор в интервале $\pm 2\sigma$	74	74	29	29
Доля поверхности, приходящаяся на поры диаметром $< 50 \text{ Å}$, %	34	25	45	30

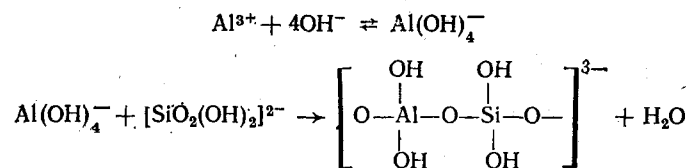
для цеолитного крекирующего катализатора, полученного в соответствующих условиях. О стабильности матрицы в гидротермальных условиях можно непосредственно судить по ширине максимума $\pm 2\sigma$ на кривой распределения пор по размерам, которая является критерием однородности размера пор. Гидротермальное разрушение матрицы цеолитного катализатора из-за неравномерного распределения пор в матрице может даже привести к значительно более резким изменениям активности цеолита Y, чем у аморфного алюмосиликата. Разрушение катализатора также обычно связывают с присутствием значительных количеств малых пор (диаметром $< 30 \text{ Å}$), которым свойственна нестабильность к пару в присутствии небольших количеств окислов щелочных элементов [1]. В цеолитсодержащих катализаторах подобные разрушения могут привести к частичной или полной блокировке тех пор, по которым молекулы углеводородов проникают к диспергированным в матрице кристаллам цеолитов, и таким образом затруднить доступ к каталитически активным центрам.

На рис. 11-1 приведены характеристики пористой структуры матриц, полученных под действием различных осадителей силикагеля. В промышленных условиях все эти матрицы обладают достаточно хорошей стабильностью. Таким образом, если силикагель осаждают при постоянных pH и концентрации SiO_2 , то пористая структура катализатора практически не зависит от того, используют ли для нейтрализации силикатного раствора сильную кислоту или более мягкие осадители, например сульфат алюминия или двуокись углерода. Упрощенно механизм этого процесса можно представить следующими уравнениями.

Осаждение под действием сильных кислот или двуокиси углерода на щелочные растворы, содержащие тетраэдрические гидроксированные ионы кремневой кислоты, в которых координационное число кремния равно 4, можно представить себе таким образом:

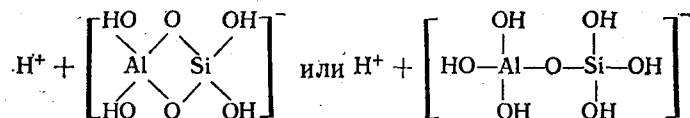


Формирование подобных полисиликатных частиц и последующая их конденсация приводят к образованию вначале дискретных частиц с ядрами SiO_2 , а затем полужидкого геля. Реакцию с участием катионов Al^{3+} , устойчивых только в кислой среде, можно изобразить следующим двухстадийным процессом:



В этом случае алюминий меняет координационное число с 6 на 4, а затем, взаимодействуя с тетраэдрическим гидроксированным ионом кремневой кислоты, образует соль, анион которой представляет собой алюмосиликатный комплекс.

Стадия 2: образование алюмосиликатного комплекса. В гидроксированном комплексе, образующемся в результате реакции между ионом алюминия и гидрогелем кремнезема, как кремний, так и алюминий имеют тетраэдрическую координацию, что и определяет высокую кислотность этого комплекса. В простейшем виде ионную структуру комплекса можно представить так:



Протон в данном случае необходим для компенсации отрицательного заряда, который появляется у иона алюминия после перехода в тетраэдрическую координацию. До внедрения цеолитных крекирующих катализаторов стадии формирования алюмосиликатного скелета геля придавали большое значение, так как от нее зависел уровень крекирующей активности, а также стабильность алюмосиликатного катализатора.

Стадия 3: приготовление и введение цеолита в матрицу. Первыми цеолитными катализаторами, нашедшими применение в промышлен-

ности, были синтетические фожазиты типа X с соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ около 2,5. Впоследствии их стали вытеснять более стабильные в условиях высокотемпературной гидротермальной обработки синтетические цеолиты типа Y с соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, равным 4,5–5,5. Эти цеолиты синтезируют, нагревая смесь двуокиси кремния, окиси алюминия и щелочи при температуре, близкой к точке кипения смеси, в течение нескольких часов, до завершения кристаллизации [11–13]. Для приготовления крекирующих катализаторов на основе фожазитов используют ионообменные формы этих цеолитов, содержащие смеси редкоземельных элементов (РЗЭ). Глубина ионного обмена на тот или иной редкоземельный элемент и соотношение индивидуальных РЗЭ в растворе, где проводится обмен, зависят от состава исходных солей РЗЭ. В общем случае в цеолите типа Y состава $\text{Na}_{58}[(\text{AlO}_2)_{58}(\text{SiO}_2)_{134}(\text{H}_2\text{O})_{250}]$ от 80 до 97% Na_2O (а иногда и больше) замещается на эквивалентные количества ионов редкоземельных элементов (обычно смесь лантана, неодима и церия).

Основным источником редкоземельных элементов служат монацитовые и бастнезитовые россыпи. Из них получают смеси хлоридов редкоземельных элементов, растворы которых содержат главным образом Ce, La и Nd. Действительное распределение окислов редких земель в обоих минералах показано в табл. 11-2. Изучение распределения РЗЭ в фожазите после обмена показывает, что при обмене избирательность в отношении индивидуальных РЗЭ отсутствует, если pH раствора, при котором проводят обмен, поддерживать на таком уровне, чтобы предотвратить осаждение церия из раствора (pH 3,5–5,5). Известно, кроме того, что активность и селективность катализатора при крекинге не зависят от соотношения Ce, La и Nd в цеолитной составляющей, хотя стабильность цеолита прямо пропорциональна содержанию La или Nd и обратно пропорциональна концентрации Ce [15]. Поэтому в промышленности обмен цеолитов обычно проводят в растворах, обогащенных лантаном.

После обмена цеолит типа Y с соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ около 4,8, как правило, содержит приблизительно 17% смешанных окислов РЗЭ, и приблизительно 3% Na_2O остаются необменными. Такая степень замещения обычно достигается, если обмен проводят в лабораторных условиях при температуре кипения раствора, в котором концентрация солей РЗЭ составляет 10%. По способу, предложенному в работе [16], содержание Na_2O можно

Таблица 11-2

Распределение (%) окислов отдельных РЗЭ в монаците и бастнезите [14]

	Монацит	Бастнезит
Церий	46	50
Лантан	24	24
Неодим	17	10
Празеодим	6	4
Самарий	3	1
Гадолиний	2	0,5
Другие РЗЭ	2	0,5

снизить до $\sim 0,2\%$, если прогреть редкоземельный цеолит ($\sim 2\% \text{Na}_2\text{O}$) при 540°C и провести повторный обмен. В результате подобной обработки стабильность и активность цеолитов типа X и Y повышается.

Помимо редкоземельных фожазитов, промышленность выпускает цеолитные катализаторы на основе аммонийных форм (см. далее). Хотя в результате применения NH_4 -цеолитов удается несколько снизить образование кокса и легкого газа, оказалось, что при одинаковой загрузке цеолиты этого типа значительно менее активны и стабильны, чем редкоземельные цеолиты.

В большинстве патентов и статей говорится, что при приготовлении цеолитсодержащих катализаторов отдельно проводят синтез цеолита и готовый цеолит поступает на фабрику, где имеется налаженное производство катализаторов. Однако в некоторых работах приведены такие технологические схемы, где синтез цеолитов входит в единый процесс производства катализаторов, хотя его удельный вес в общем объеме выпускаемой продукции и является небольшим. Так, например, в патентах [17, 18] указано, что фирма Engelhard Minerals and Chemicals Corp. при получении цеолитсодержащего катализатора для крекинга в кипящем слое использует жидкую суспензию каолиновой глины, которую сначала подвергают распылительной сушке, а затем, чтобы микросферы были достаточно прочными, прокаливают при 980°C . К обработанной таким образом глине добавляют едкий натр и метакаолин и выдерживают реакционную массу до образования смеси глины и натриевой формы фожазита. После фильтрования, обмена и промывки получают высокоактивный крекирующий цеолитсодержащий катализатор.

Другие фирмы выпускают главным образом катализаторы, содержащие аморфную матрицу, в которую цеолит вводят на конечном этапе стадии гелеобразования до распылительной сушки. При соблюдении необходимых условий удается добиться очень однородного диспергирования цеолита в матрице и получить катализатор с хорошо развитой микро- и макропористой структурой. По классификации, приведенной в работе [19], адсорбенты с микропористой структурой содержат поры диаметром $< 500 \text{ \AA}$, а с макропористой — поры диаметром $> 500 \text{ \AA}$.

Полусинтетические катализаторы на основе глины имеют более развитую систему макропор, чем катализаторы с аморфной матрицей. Однако система макропор, вероятно, практически не влияет на активность и селективность цеолитных катализаторов. В гелеобразной массе, получаемой после введения в матрицу цеолита или продукта его модифицирования, содержится побочный продукт синтеза — соль, образующаяся на стадии осаждения исходного геля. Если применяется технология American Cyanamid Co. [20] и Davison Chemical Division of W. R. Grace and Co. [21], это — сульфат натрия. Согласно сообщению фирмы Filtrol [22, 23], на конечной стадии приготовления катализатор

необходимо отмыть от $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, который образуется при сернокислотной обработке каолиновой или галлуазитовой глины и последующем осаждении аммиаком из сульфата алюминия гидроксида алюминия (см. ниже). Процесс фирмы American Cyanamid предусматривает фильтрование и отмывку гелеобразной цеолитной матрицы от сульфата натрия до распылительной сушки. Фильтрование обычно проводят на вакуумном роторном фильтре (рис. 11-2).

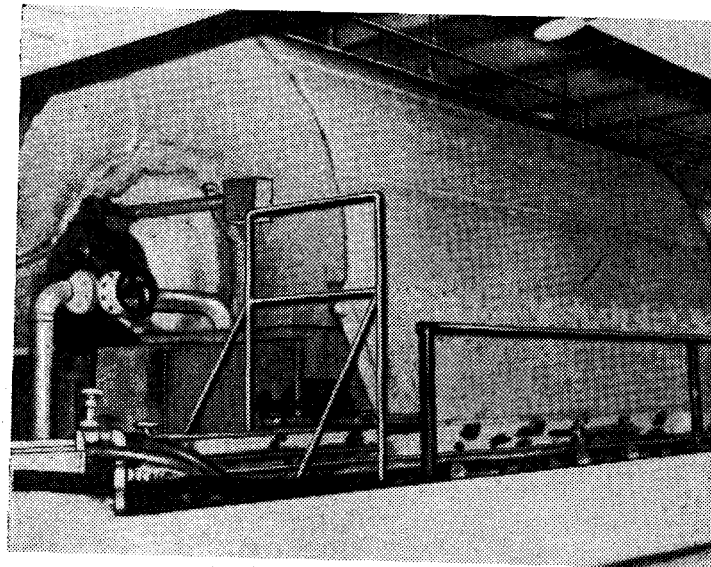


Рис. 11-2. Роторный вакуумный фильтр (3,4 × 4,9 м) фирмы Eimco на предприятии филиала Davison Chemical Division, W. R. Grace and Co., Уолейфильд, Квебек, Канада.

Стадия 4: распылительная сушка. Это наиболее сложная и ответственная стадия приготовления цеолитсодержащих крекирующих катализаторов. Поскольку установки для распылительной сушки имеют большой объем, на свойства получаемых в них продуктов влияет множество самых разных факторов, которые заранее трудно учесть. В идеальных условиях высушенный катализатор должен иметь форму правильных микросфер диаметром около 60 мкм. В промышленной установке крекинга средней мощности газообразные молекулы сырья сталкиваются примерно с 10^{21} частицами катализатора, циркулирующими с линейной скоростью 5–15 м/с. Частицы микросферического катализатора должны быть достаточно прочными, чтобы при таких больших скоростях выдерживать столкновения друг с другом и со стенками реактора.

Установки для распылительной сушки имеют разную форму и размеры [24, 25]. Отличаются они также формой насадки и режимом

работы. Это позволяет получать катализаторы с разным размером частиц. Размер частиц сильно влияет на интенсивность образования кипящего слоя катализатора, поэтому эффективность взаимодействия катализатора с газообразными молекулами сырья в различных крекирующих установках может сильно меняться. В современных установках средний размер частиц катализатора составляет около 60 мкм, но для выбора оптимальных условий переработки различного сырья могут оказаться пригодными частицы иных размеров.

Размер частиц в значительной степени определяется процессом распыления гелеобразной смеси катализатора с матрицей, который в свою очередь зависит от двух принципиально различных факторов: давления и центробежной силы. В тех случаях, когда стремятся добиться максимальной скорости выпуска продукции при минимальных затратах, используют механическое распыление, хотя при этом иногда наблюдаются отклонения от идеальной сферической формы частиц. Широко применяются и дисковые распылители; на них получают однородные, сферические частицы различных материалов. Размеры установок для сушки зависят от типа распылителя. При распылении под давлением требуется, чтобы отношение длины сушильной камеры к ее диаметру превышало 2 : 1, а для дискового распылителя, который дает более широкий факел, больше подходят камеры с меньшим отношением длины к диаметру. На рис. 11-3 и 11-4 показаны промышленные установки обоих типов.

Во всех установках для распылительной сушки твердые вещества, диспергированные в жидкости, распыляются в камере, нагретой до температуры выше 350—400° С. Уже через несколько секунд твердое вещество образует частицы диаметром около 60 мкм, которые затем поступают в один или несколько циклонных сепараторов обычного типа. Содержание воды в высушенных частицах катализаторов можно менять, регулируя температуру камеры, скорость подачи воздуха или распыляемой смеси; меняя конфигурацию насадки или содержание твердого вещества в распыляемой смеси.

Подробные данные о влиянии условий распылительной сушки и типа установки на размеры и форму частиц, их плотность и прочность фирмы обычно не публикуют, поэтому мы можем только перечислить некоторые известные факторы, которые имеют существенное значение на этой стадии приготовления катализаторов.

1. Изменение температуры сушки. Повышение температуры на выходе из камеры (т. е. на том участке, где частицы катализатора подвергаются максимальному воздействию тепла) увеличивает как прочность частиц, так и их плотность.

2. Содержание твердого вещества в распыляемой смеси. Обычно диаметр распыленных частиц увеличивается с повышением содержания твердой фазы в смеси.

3. Давление, под которым проводится распыление, и скорость вращения дисков, а также конструкция распылителя. При одинаковой

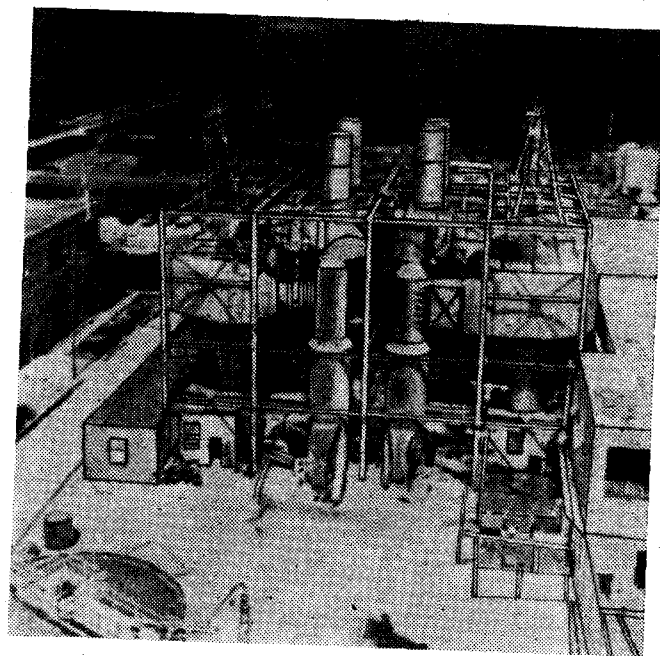


Рис. 11-3. Установка для распылительной сушки (диаметр 6,7 м) фирмы Swenson на предприятии филиала Davison Chemical Division, W. R. Grace and Co., оз. Чарльза, Лабрадор, Канада.

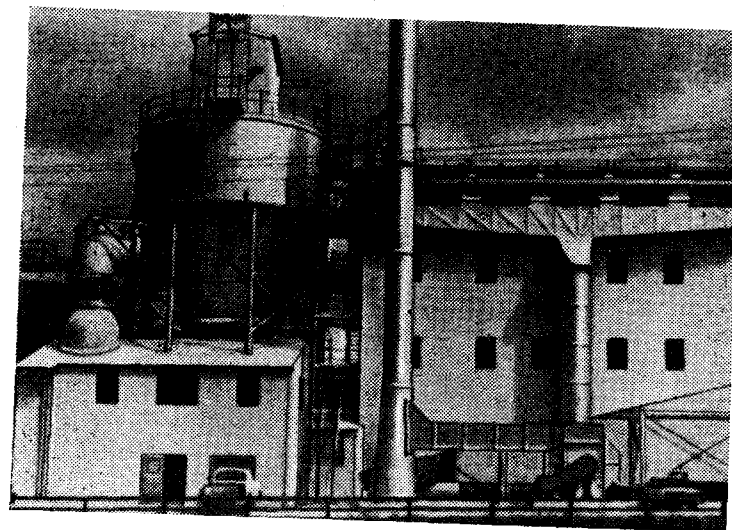


Рис. 11-4. Установка для распылительной сушки (диаметр 9,2 м) фирмы Nichols (с разрешения компании Freeport Kaolin Co., Гордон, Канада).

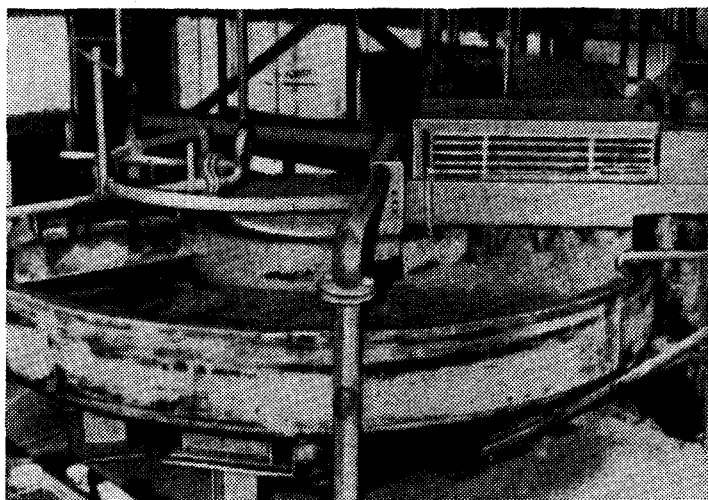


Рис. 11-5. Фильтр со спиральной разгрузкой (фильтрующая поверхность 6 м^2) на предприятии филиала Davison Chemical Division, W. R. Grace and Co., Уолейфилд, Квебек, Канада.

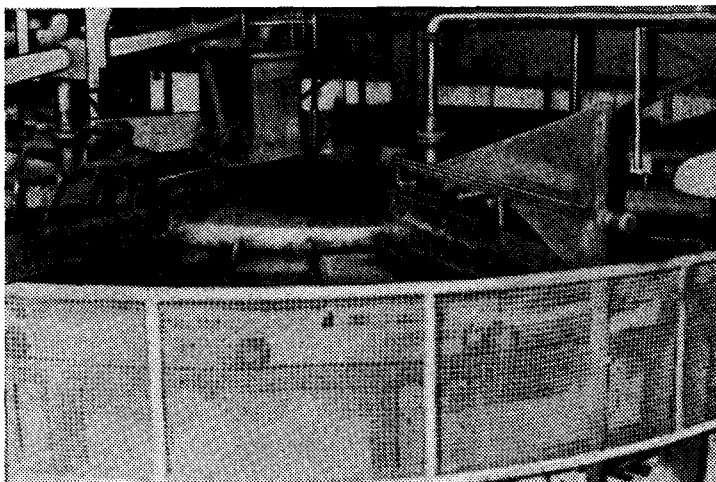


Рис. 11-6. Фильтрационный стол фирмы Finn Co. (диаметр $5,55 \text{ м}$, фильтрующая поверхность $11,2 \text{ м}^2$) на предприятии филиала Davison Chemical Division, W. R. Grace and Co., Уолейфилд, Квебек, Канада.

конструкции увеличение давления или скорости вращения дисков приводит к образованию частиц меньших размеров.

4. Вязкость распыляемого материала. Повышение вязкости распыляемой смеси при прочих равных условиях способствует увеличению размера частиц катализатора.

Стадия 5: очистка продуктов распылительной сушки методом ионного обмена. После распылительной сушки катализатор поступает на серию фильтрационных столов, где методом катионного обмена из него удаляют загрязняющие соли. Для этой цели используют различные системы для фильтрования, в том числе так называемые концентрационные песковые столы или разгрузочные лотки (рис. 11-5 и 11-6), на которых дезактивирующие катализатор ионы обмениваются на нейтральные катионы. Выше отмечалось уже, что после распылительной сушки в катализаторах, приготовленных по методу фирмы Davison, остается сульфат натрия. Катализатор крекинга отравляют как натрий-, так и сульфат-ионы, хотя при равных концентрациях присутствие натрия более опасно.

Удаление этих ионов проводят в две стадии. Сначала катализатор на первом фильтре промывают горячим раствором сульфата аммония, который подается из нескольких разбрызгивающих трубок. При этом содержание натрия снижается до приемлемого уровня. (О допустимых концентрациях натрия в катализаторах различных типов мы будем говорить немного позднее.) На рис. 11-7 показано, как меняется содержание Na_2O и SO_4^{2-} в продуктах распылительной сушки после ряда последовательных промывок.

В прошлом промывные воды, содержащие сульфаты натрия, аммония и растворенный аммиак, сбрасывались, однако сейчас в связи с возросшим загрязнением окружающей среды введены жесткие нормы на содержание солей в сточных водах. Во всех технологических схемах в настоящее время предусматривается рециркуляция или очистка сточных вод с утилизацией солей. При рециркуляции сточные сульфатные растворы используются

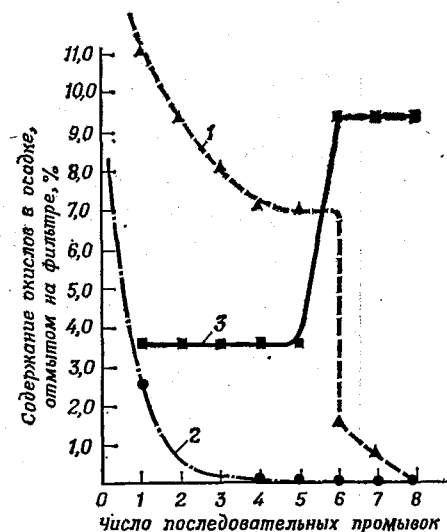


Рис. 11-7. Эффективность отмытки крекирующего катализатора после распылительной сушки растворами с различным pH.

Состав катализатора после сушки: 28,0% Na_2O , 55,0% SiO_2 , 18,0% Al_2O_3 .

1 — содержание SO_4 ; 2 — содержание Na_2O ; 3 — pH промывного раствора [pH 3,5 — подкислен $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, pH 9,5 — раствор NH_4OH]

на тех производственных участках, где необходима подача воды (например, для разбавления силиката натрия до получения раствора нужной концентрации). Однако введение посторонних солей может вызвать значительные и не всегда желательные изменения процесса осаждения гелей [26]. После обмена катализатор отмывают водой или слабым аммиачным раствором от анионов, которые попали в него при обмене (обычно от хлор-иона). Затем проводят окончательную сушку.

Стадия 6: окончательная сушка. В процессе окончательной сушки из катализаторов, полученных из гелей, удаляется избыток воды и проводится разложение ионов аммония. Чаще всего сушку проводят в больших вращающихся сушилках (рис. 11-8), в которых температура, как правило, не превышает 200–250°С. Определение потери массы при прокаливании (950°С) показывает, что содержание в катализаторах влаги составляет около 12%. Главным образом это адсорбированная вода, которая удерживается катализатором при прогревании. Готовый катализатор подается пневматическим способом в бункерный самосвал или грузовик, оборудованный для пневматической разгрузки на нефтеперерабатывающем заводе.

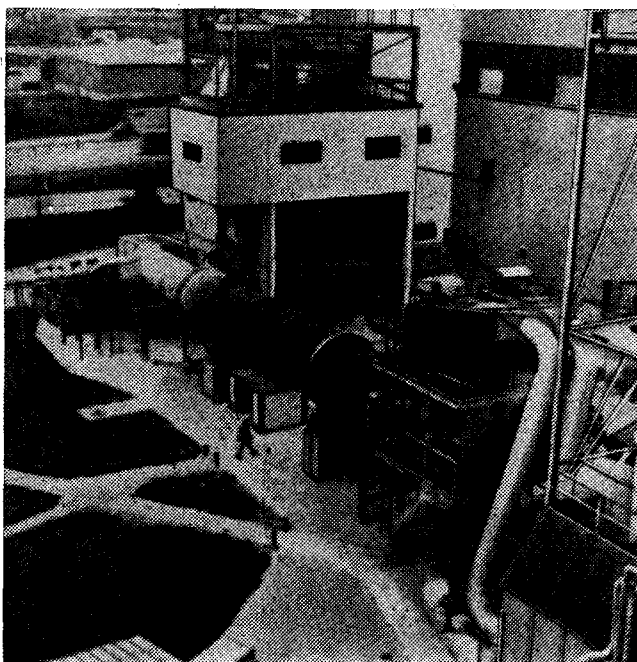
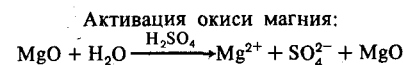


Рис. 11-8. Роторный сушитель (2,5×16 м) с тепловой мощностью 30 млн. кВт/ч фирмы Hersey на предприятии Davison Chemical Division, W.R. Grace and Co., Цинциннати, шт. Огайо, США.

Приготовление цеолитсодержащих катализаторов с аморфной магнийсиликатной матрицей. Кроме аморфного алюмосиликата, единственным гелем, который прошел промышленные испытания как предполагаемая матрица цеолитного катализатора является силикат магния. Методика приготовления этой каталитической системы подробно описана в патенте [27]. Как и при получении аморфного алюмосиликатного катализатора, первоначальной стадией данного процесса является осаждение гидрогеля из раствора силиката натрия. Однако после осаждения геля синтез проводят иначе. Схематично его можно представить следующим образом.

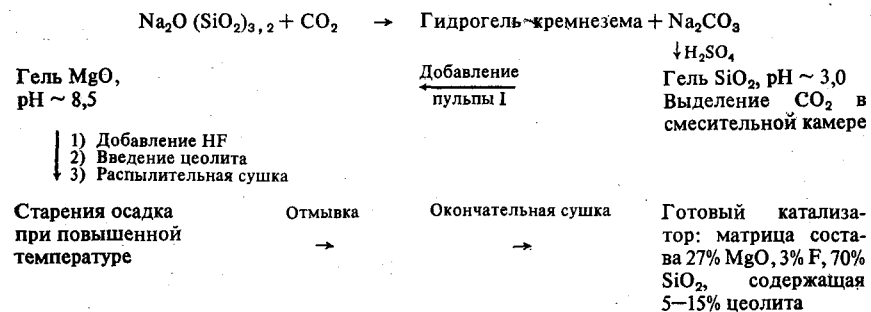
Схема получения магнийсиликатного катализатора SM-30



Пulpа I

Использование серной кислоты обусловлено ее активирующей способностью. Серную кислоту вводят в таких стехиометрических соотношениях с другими компонентами, чтобы она прореагировала с 10% исходной окиси магния.

Приготовление катализатора:



В процессе старения катализатора при повышенной температуре возрастает и достигает максимума количество тетраэдрически связанного магния аналогично тому, как при формировании аморфного алюмосиликата в четверную координацию переходит часть алюминия.

Основные трудности в работе с этой каталитической системой связаны с тем, что необходимо получать катализаторы с нужным распределением пор по радиусам и требуемой стабильностью.

Приготовление цеолитных крекирующих катализаторов на основе глины. В процессе получения алюмосиликатных аморфных катализаторов наиболее ответственной стадией является осаждение гидрогеля кремнезема, а при приготовлении катализаторов на основе глины особое внимание уделяют формированию, так как получаемые частицы катализатора должны иметь требуемые размеры, прочность и плотность. В промышленных масштабах это достигается двумя способами.

Согласно одному из них, каолин или галлуазит обрабатывают кислотой, далее из кислого раствора осаждают ионы алюминия в виде гидроокиси. Частицы глины перемешивают с гидроокисью алюминия, в результате образуется студенистая смесь глины и гидроокиси алюминия. Второй способ повышения плотности и прочности частиц катализатора основан на том, что частицы глины, сформованные при распылительной сушке, прокаливают при температуре выше 850° С. Схематически оба промышленных способа приготовления катализаторов на основе глин можно представить следующим образом:

Схема 1. Кислотная обработка глин [22, 23]

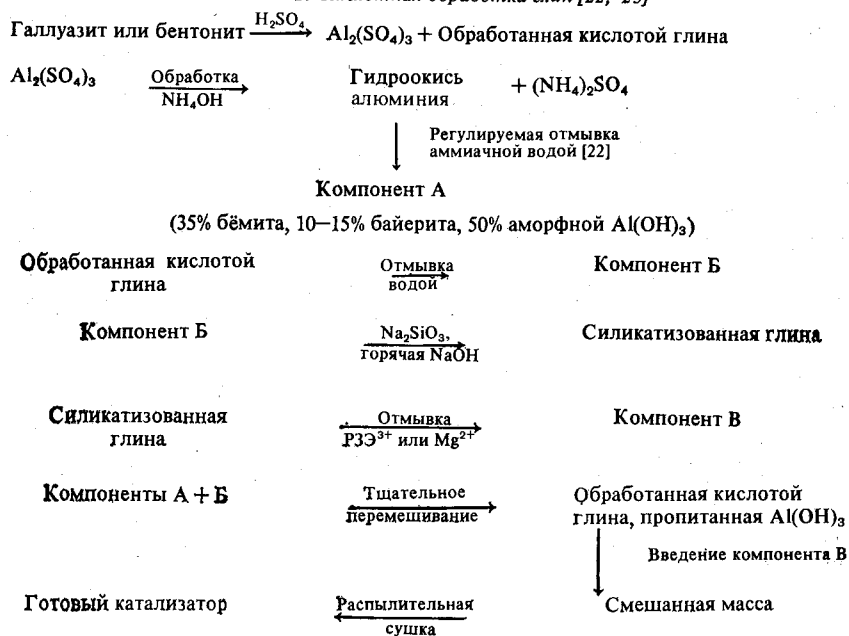
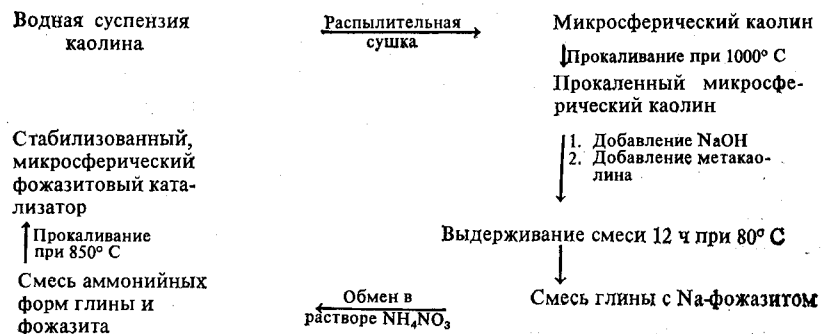


Схема 2. Высокотемпературное прокаливание глин [17, 18]



Оба метода дают катализаторы в основном с макропористой структурой, у которых поверхность образована порами диаметром $> 500 \text{ \AA}$. Ниже будет показано, как различия в структурах макропористых катализаторов на основе глин и микропористых катализаторов, получаемых из гелей, отражаются на их активности в реакции крекинга, а также на селективности, термостабильности и устойчивости в гидротермальных условиях.

Приготовление цеолитных крекирующих катализаторов для установок с движущимся слоем [28]. В начальный период распространения каталитического крекинга переработка сырья в основном велась в установках с движущимся слоем катализатора (Houdrflow and Thermofor Catalytic Cracking); в настоящее время они почти полностью заменены на установки с кипящим слоем катализатора (флюид-процесс). К 1972 г. ежедневный расход цеолитных катализаторов, используемых в режиме движущегося слоя, составлял всего около 10,7%, и в настоящее время он постоянно продолжает падать [29]. Тем не менее мы кратко остановимся на методах получения катализаторов для подобных установок.

Основным этапом, который требует наибольшего внимания, является формование катализаторов в виде шариков диаметром около 4 мм. Шарики эти образуются в процессе прохождения капли жидкой суспензии через колонку с минеральным маслом. Согласно патентным данным, в промышленности используют катализаторы всех типов. Первый тип — это аморфные алюмосиликатные катализаторы, катализаторы второго типа получают при переработке природных глин, а к третьему типу относят комбинации катализаторов первого и второго типов.

Цеолитсодержащий крекирующий катализатор с аморфной матрицей для установок с движущимся слоем [30]. Раствор силиката натрия, в котором диспергирован синтетический Na-фожазит, с помощью смесительной насадки тщательно перемешивают с кислым раствором сульфата алюминия и серной кислотой. Образующийся гидрозоль, содержащий суспензию Na-фожазита, формируют в сферические бусы гидрогеля, пропуская глобулы гидрозоля через колонку с минеральным маслом [31]. Время, требуемое для затвердевания геля, при этом не составляет и 1 мин. Шариковый катализатор, загрязненный посторонними солями, можно подвергнуть обмену и заменить катионы натрия в матрице и фожазите на многие другие ионы. В промышленности обмен проводят чаще всего на редкоземельные ионы. После отмывки от хлор- и сульфат-ионов этот катализатор сушат теми же способами, как и микросферический, а затем прокаливают. Описанный метод можно видоизменить и использовать для приготовления полусинтетических катализаторов из природных глин.

Приготовление цеолитных катализаторов путем переработки глин для установок с движущимся слоем. Потенциально возможный про-

мышленный способ приготовления катализатора Houdry HZ-1 для установок с движущимся слоем основан на использовании особой пластичной глины, добываемой недалеко от Спрюс-Пайн (шт. Северная Каролина, США). Эта глина представляет собой смесь галлуазита и каолинита [32]. Девяносто массовых частей сухой глины тщательно смешивают в ленточном смесителе с 10 массовыми частями порошка (размер частиц $< 0,04$ мм) цеолита NaY. Эту смесь помещают в глиномаялку и добавляют туда 10%-ный водный раствор гидроксида натрия до образования вязкой, поддающейся экструзии массы. Обычно для этого соотношение объемов раствора и сухой смеси глины и цеолита равно 40:100. Катализаторную массу подают в червячный экструдер и формируют в гранулы длиной 0,32 см. Гранулы сушат 2 ч при 120°C . После охлаждения сформованный катализатор

Таблица 11-3

Промышленные марки цеолитных крекирующих катализаторов

Тип катализатора и выпускающая его фирма	Торговая марка
<i>Катализаторы на основе аморфного алюмосиликата^a</i>	
Davison	XZ-25, 36, 40 DZ-5,7 AGZ-50, 200, 290+ GBZ-1, 2, 3 и 4 TS-170, 260, 280
American Cyanamid	
Mobil	Durabead-6, 8, 9 ^b
<i>Катализаторы на основе природных глин^b</i>	
Houdry/M and C ^c	HFZ-20, 23 HZ-1 ^d DHZ-15
Davison	
<i>Катализаторы на смешанной основе^e</i>	
Filtrol	F-800, 900 AR-10, 20, 30 75F

^a Основные характеристики: удельная поверхность 200—600 м²/г, удельный объем пор 0,25—0,9 см³/г, насыпная плотность 0,3—0,65 г/см³, содержание цеолита 5—20%.

^b Катализатор для установок с движущимся слоем.

^c Основные характеристики: удельная поверхность 100—200 м²/г, удельный объем пор 0,1—0,3 см³/г, насыпная плотность 0,6—0,9 г/см³, содержание цеолита 5—40%.

^d Фирма Engelhard Minerals and Chemical Corp. производит катализаторы для установок каталитического крекинга в кипящем слое, продаваемые фирмой Houdry.

^e Фирмы Houdry Process and Chemical Co., Division of Air Products and Chemical Inc. производят катализаторы HZ-1 для установок с движущимся слоем катализатора.

^e Основные характеристики: удельная поверхность 175—250 м²/г, удельный объем пор 0,2—0,4 см³/г, насыпная плотность 0,4—0,6 г/см³, содержание цеолита 5—18%.

обрабатывают раствором NH_4NO_3 , непрерывно пропуская раствор через слой гранул до тех пор, пока содержание Na_2O в элюате не станет меньше 0,05%. После обмена гранулы высушивают, а затем прокаливают при 650°C в течение 1 ч на воздухе. Таким образом получают крекирующий катализатор, содержащий синтетический цеолит, диспергированный в матрице из чистой глины. Компания

Таблица 11-4

Перечень оборудования, входящего в пилотную установку для синтеза крекирующих катализаторов, применяемых в режиме кипящего слоя

Оборудование	Назначение	Материал
Обогреваемый резервуар на 400 л	Хранение разбавленного раствора силиката натрия	Нержавеющая сталь (НС) № 316
Резервуар на 40 л	Хранение разбавленной H_2SO_4	Полиэтилен
Обогреваемый резервуар на 200 л	Приемник геля	НС № 316
Насос со скоростью подачи 0—7,5 л/мин	Закачивание силиката	НС № 316
Насос со скоростью подачи 0—4,0 л/мин	Закачивание кислоты	Сплав Hastelloy B
Ротаметры на 0—4,0 л/мин	Измерение скоростей подачи кислоты	Сплав Hastelloy B
0—7,5 л/мин	силиката	НС № 316
Трубопроводы и клапаны	Обеспечение подачи кислоты и силиката	Сплав Hastelloy B
Смеситель на линии	Перемешивание потоков SiO_2 и кислоты со скоростью 3000 об/мин	НС № 316
Мешалки резервуара для геля	300 об/мин (от зубчатой передачи с постоянной частотой вращения)	НС № 316
резервуара для силиката	1000 об/мин (от привода с переменной частотой вращения)	НС № 316
Установка для распылительной сушки	Распылительная сушка партий от 0,05 до 15 кг	НС № 314
Резервуары и фильтры различных конструкций	Промывка	
Сушильные печи с принудительной подачей воздуха	Сушка	

Filtrol Corp. получает катализаторы с аморфной матрицей для установок с движущимся слоем по способу, в основном уже описанному в предыдущем разделе, только вместо распылительной сушки проводят экструзию или гранулирование смеси. Однако в настоящее время эта компания катализаторы такого типа для продажи не выпускает.

Основные типы промышленных цеолитных крекирующих катализаторов. С начала 1974 г. насчитывалось 26 различных промышленных катализаторов крекинга. В табл. 11-3 эти катализаторы перечислены и разделены по типу матриц, там же даны основные характеристики каждой матрицы. В ближайшем будущем этот список, несомненно, увеличится.

Приготовление цеолитных катализаторов крекинга в лабораторных условиях. В небольших количествах образцы катализаторов крекинга можно приготовить в лабораторных условиях. Если рассматривать основные параметры, которые характеризуют физические, химические и каталитические свойства, то окажется, что лабораторные образцы практически не отличаются от катализаторов, выпускаемых для пилотных или промышленных установок. Однако по ряду свойств отличия между заводскими и лабораторными образцами довольно существенны. Так, например, по результатам испытаний цеолитов, синтезированных в лаборатории, нельзя судить о следующих свойствах промышленных образцов:

- 1) плотности; 2) прочности; 3) структурных параметрах геля, особенно если нейтрализация раствора силиката натрия проводилась газообразным реагентом; 4) характере частиц, сформированных при распылительной сушке; 5) степени отмывки и степени ионного обмена.

Для точного определения этих свойств необходимы образцы, приготовленные на пилотной установке. Перечень оборудования, используемого для приготовления цеолитного крекирующего катализатора на пилотной установке, приведен в табл. 11-4.

Пример, иллюстрирующий лабораторное приготовление типичного цеолитного крекирующего катализатора с аморфной матрицей, приведен ниже. Разделы А и Б посвящены приготовлению цеолитной составляющей, а в разделе В описано получение катализатора с матрицей.

Такой образец отличается обычным уровнем каталитической активности и нормальным распределением продуктов по составу, характерными для катализатора с 10% цеолита.

А. Метод получения цеолита NaY из силикагеля марки Hi-Sil 233 (PPG Chemical Co.)

Соотношение компонентов в исходной смеси: 3,4 Na₂O : 1,0 Al₂O₃ : 9,5 SiO₂ : 136 H₂O.

1. В емкость из термостойкой пластмассы помещают 2090 г H₂O.
2. В этой воде растворяют 162,5 г NaOH.
3. Добавляют 425 г алюмината натрия, содержащего 24% Al₂O₃, 20% Na₂O и 56% H₂O.
4. Охлаждают до температуры ниже 40°С и добавляют 570 г прокаленного силикагеля марки Hi-Sil 233.
5. Проводят 24-часовое старение геля при температуре ниже 40°С и слабом перемешивании.
6. Температуру поднимают до 100°С, смесь выдерживают при этой температуре, продолжая слабое перемешивание.
7. Смесь резко охлаждают, заливая водой, и фильтруют, чтобы отделить осадок от маточного раствора.
8. Осадок промывают горячей водой и сушат в шкафу с принудительной подачей воздуха при 120°С.

Выход: 464 г цеолита NaY.

Оксидная формула: Na₂O · Al₂O₃ · 5,0SiO₂.

Удельная поверхность, м²/г: 850.

Типичный химический состав*, %: 22,0 Al₂O₃, 64,6 SiO₂, 13,4 Na₂O.

Б. Приготовление редкоземельной формы фожазита (PЗЭ-У) путем ионного обмена цеолита NaY

Исходный образец: 500 г NaY.

1. К 3000 мл кипящей воды добавляют при перемешивании 500 г цеолита NaY, полученного по способу А, а затем 460 г (PЗЭ)Cl₃ · 6 H₂O. Смесь перемешивают в течение часа и фильтруют.
2. Повторяют стадию 1.
3. Осадок отмывают горячей водой до отрицательной реакции на хлор-ионы.

Приготовление прокаленного образца редкоземельной формы цеолита Y(CREY) путем обмена NaY.

1. Методика приготовления такая же, как и для цеолита PЗЭ-У, но после стадии 3 образец прокалывают 3 ч при 550°С.

Удельная поверхность, м²/г: ~ 700.

Типичный химический состав CREY или PЗЭ-У, %:

16,4 (PЗЭ)₂O₃, 20,3 Al₂O₃, 60,0 SiO₂, 3,3 Na₂O.

В. Приготовление крекирующего катализатора, состоящего на 10% из редкоземельной формы цеолита Y(CREY) и на 90% из микросферической алюмосиликатной матрицы (25% Al₂O₃ — 75% SiO₂)

* Здесь и далее в этой главе состав цеолитов приводится в расчете на дегидрированные образцы.

Общая загрузка: 500 г.

1. В сосуд объемом 10 л помещают 11,85 г силиката натрия ($28,7\% \text{SiO}_2 - 8,9\% \text{Na}_2\text{O}$) и добавляют 4965 г воды, чтобы получился раствор с концентрацией SiO_2 5,5%. Раствор нагревают до 40°C .
2. В разбавленный силикат натрия добавляют 300 г 35%-ной H_2SO_4 , чтобы нейтрализовать 65%-ную Na_2O (время осаждения 2 мин).
3. Смесь выдерживают 30 мин при 40°C .
4. Добавляют 1,5 л концентрированного раствора $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, в 1 л которого содержится 75,0 г Al_2O_3 . Выдерживают 10 мин при 40°C .
5. Увеличивают pH до 6,0 добавляя NH_4OH .
6. Добавляют 50 г хорошо диспергированного в воде цеолитного промотора.
7. Фильтруют, осадок с фильтра снова суспендируют в воде. Суспензию с 15% твердой фазы подвергают распылительной сушке.
8. Высушенный ксерогель суспендируют в 3 л 3%-ного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.
9. Проводят катионный обмен в 3 л 3%-ного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.
10. Осадок дважды суспендируют в 3 л NH_4OH при pH 9,0.
11. Дважды промывают осадок 3 л деионизованной воды при 60°C .
12. Четырехчасовая сушка в печи с принудительной продувкой воздуха при 200°C .

Полученный катализатор теряет при прокаливании (950°C) 10% массы.

Химический состав, %: $24,6 \text{Al}_2\text{O}_3$, $73,8 \text{SiO}_2 < 0,1$, Na_2O , $< 0,1 \text{SO}_4$, $1,6 (\text{PЗЭ})_2\text{O}_3$.

Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$: 350.

Удельный объем пор (по адсорбции N_2), $\text{см}^3/\text{г}$: 0,55.

Насыпная плотность, $\text{г}/\text{см}^3$: 0,50.

Анализ цеолитных катализаторов

Синтезированные описанными выше методами цеолитные катализаторы крекинга необходимо подвергнуть тщательному анализу и определить их химические и физические характеристики. Определение активной окиси алюминия [9], а также титрование с индикаторами Гаммета [33–35] стали классическими методами анализа алюмосиликатов. Однако в цеолитсодержащих катализаторах крекинга связь между концентрацией активной окиси алюминия, кислотностью и активностью установить не удается. Известно, например, что в аморфных алюмосиликатах анализ на активную окись алюминия позволяет количественно определить содержание тетраэдрически координированных атомов алюминия, которое в свою очередь пропорционально каталитической активности и селективности. Между тем, когда этот же метод попытались применить для исследования цеолитных катализаторов, содержащих одинаковое количество цеолитной состав-

ляющей, но разное — активной окиси алюминия, то оказалось, что по активности эти катализаторы практически не отличались. Это служит дополнительным подтверждением того, что диспергированный цеолит значительно активнее матрицы.

Титрование с индикаторами Гаммета показывает, что при переходе от аморфного алюмосиликатного ($28\% \text{Al}_2\text{O}_3 - 72\% \text{SiO}_2$) катализатора с содержанием активной Al_2O_3 25% к цеолиту типа Y в водородной форме, где по определению содержится такое же количество Al в четверной координации, концентрация кислотных центров резко возрастает. У аморфного алюмосиликата общая кислотность составляет 0,38 мэкв/г [36] и распределена она следующим образом (сила центров выражена концентрацией H_2SO_4 такой же кислотности): 0,05 мэкв/г $\approx 48-71\%$; 0,04 мэкв/г $\approx 71-91\%$ и 0,29 мэкв $\approx 91\% \text{H}_2\text{SO}_4$. Для водородной формы цеолита Y общая кислотность равна 0,74 мэкв/г, а сила любого кислотного центра ($\text{p}K_a$) превышает кислотность 91%-ной H_2SO_4 . Авторы этой же работы нашли, что в обычном редкоземельном цеолите Y общая кислотность (1,25 мэкв/г) определяется центрами, которые (в пределах ошибки метода) по силе соответствуют кислотности 91%-ной H_2SO_4 .

Химический анализ. Химический анализ катализаторов обычно проводится с тем, чтобы определить содержание окислов алюминия (Al_2O_3), кремния (SiO_2), натрия (Na_2O), редкоземельных элементов ($(\text{PЗЭ})_2\text{O}_3$), аммиака (NH_3), а также некоторых анионов, в частности сульфатов, нитратов или хлоридов (SO_4 , NO_2 или Cl), которые попадают в катализатор во время обмена или отмывки. Наиболее важно определить содержание натрия и окислов редкоземельных элементов, поскольку термическая и гидротермальная стабильность большинства цеолитных катализаторов зависит от содержания этих двух компонентов. Методы определения этих элементов описаны в литературе [37, 38].

Определение физических свойств. Наиболее важными физическими свойствами катализаторов, которые определяются при их рутинном анализе, являются: удельная поверхность, удельный объем пор, распределение пор по размерам, прочность на истирание, гранулометрический состав и, наконец, термическая и гидротермальная стабильность. Для оценки качества промышленных катализаторов часто гораздо важнее знать их физические свойства, а не химический состав (хотя во многих отношениях они взаимосвязаны).

Как и химические анализы, физические методы исследований основаны на методиках, разработанных для аморфных катализаторов, подробное их описание можно найти в литературе [3, 25, 37, 39]. Ниже мы кратко остановимся только на наиболее существенных особенностях определения механической прочности, плотности и гранулометрического состава.

Прочность, плотность, гранулометрический состав и проблема удерживания частиц катализатора в установках для крекинга.

В последние годы при производстве катализаторов и при их использовании на нефтеперерабатывающих заводах было необходимо учитывать постоянно возрастающие требования к чистоте сбросов. В промышленных установках с кипящим слоем, где отсутствует постоянный механический контакт между отдельными частицами, потери катализатора непосредственно зависят от трех взаимосвязанных параметров: прочности материала частиц, их плотности и гранулометрического состава. Прочность на истирание определяется различными методами, но в каждом из них частицы катализатора под действием тока воздуха, подаваемого с высокой скоростью, ударяются друг о друга и о внутренние стенки прибора и в результате в той или иной степени разрушаются [40]. При этом за относительную прочность катализатора принимают скорость истирания до фракции определенного размера. Например, при определении индекса механической прочности (Davison Co.) образец катализатора подвергают большим аэродинамическим нагрузкам в приборе Роллера, предназначенном для гранулометрического анализа (American Instrument Co.). В этом приборе определяют скорость измельчения частиц до фракции < 20 мкм; выражают эту скорость в виде индекса механической прочности (ИП) по формуле

$$\text{ИП} = \frac{100(A - B)}{C},$$

где A — масса частиц размером 0–20 мкм после испытания, B — масса частиц размером 0–20 мкм до испытания, C — масса частиц размером больше 20 мкм до испытания.

Для характеристики плотности катализаторов применяют понятие истинной и средней насыпной плотности. Истинная плотность ρ_n представляет собой сумму отношений массы каждого окисла, входящего в состав катализатора, к объему окисла без учета объема пор. В отличие от истинной средняя насыпная плотность ρ_n служит косвенной характеристикой пористости катализатора. При обсуждении вопроса об устойчивости катализаторов против выбросов во внимание принимается величина ρ_n . Правда, если гранулометрический состав катализаторов неоднороден и его трудно предсказать заранее, зависимость между ρ_n и пористостью (или объемом пор) становится очень неопределенной. Поэтому определение ρ_n часто проводят при максимально уплотненном слое катализатора. Определяют по следующей методике.

В мерный калиброванный цилиндр емкостью 25 мл быстро насыпают примерно 50 мл порошка равновесного или свежего катализатора, прокаленного 3 ч при 550°С. Чтобы потери образца были минимальны, порошок насыпают через медную воронку. Отсыпают ту часть порошка, которая занимает объем выше метки. Определяют массу катализатора и вычисляют его насыпную плотность (г/мл) по формуле

$$\rho_n = \frac{\text{Навеска катализатора, г}}{25 \text{ мл}}$$

Если определяется насыпная плотность порошка в уплотненном состоянии, катализатор, насыпанный в мерный цилиндр, предварительно уплотняют на вибростоле.

Гранулометрический состав. При описании методов приготовления катализаторов в разделе о распылительной сушке были перечислены основные факторы, влияющие на гранулометрический состав цеолитных крекирующих катализаторов. В образце, прошедшем распылительную сушку любого типа, распределение частиц по размерам описывается симметричной кривой с максимумом. Однако оптимальное распределение частиц в промышленных установках крекинга нельзя заранее задать какой-то одной кривой, так как оно зависит не только от гранулометрического состава свежего катализатора, но и от конкретных особенностей каждой установки и способа образования кипящего слоя. Поэтому обычно в промышленности катализаторы выпускают с широким фракционным составом. Гранулометрический состав катализаторов определяют разными методами, но наиболее распространен ситовой анализ. Проводится он следующим образом [37].

Небольшую пробу катализатора делят на семь фракций с помощью набора прецизионных (колебания размера ячеек ± 2 мкм) сит диаметром 7,5 см, которые в заданной последовательности устанавливают одно на другое в виде колонки. Такой набор соответствует американскому стандарту E161-60T. Катализатор предварительно увлажняют, чтобы он не электризовался. Навеску помещают на верхнее сито и колонку встряхивают на вибраторе в течение определенного периода времени. Взвешивают катализатор, оставшийся на каждом сите (20, 30, 60, 80, 105 и 149 мкм) после рассева, и рассчитывают содержание фракции (%) по формуле

$$\text{Содержание фракции, \%} = \frac{A \cdot 100}{W},$$

где A — масса фракции на данном сите, г; W — сумма фракций на всех ситах, г.

Эти же результаты можно выразить в форме процентного содержания фракций с размером частиц, меньшим данной величины. Например, процентное содержание фракции с частицами размером меньше n микрон равно $100 - B$, где B — суммарное процентное содержание фракций, оставшихся на каждом из сит.

По кумулятивной гранулометрической кривой, выбрав определенную крупность, можно сразу узнать содержание фракций с частицами меньших размеров. Средний размер частиц равен такой величине n (в микронах), которая соответствует 50%-ному содержанию фракций с частицами, размер которых меньше n .

Компания Davison выпускает крупно-, мелко- и среднезернистые цеолитные крекирующие катализаторы с матрицами различных типов. Результаты микроситового анализа типичного катализатора приведены в табл. 11-5.

Таблица 1
Гранулометрический состав типичных промышленных цеолитных катализаторов крекинга по данным микроситовского анализа

Тип катализатора	Содержание фракций, %					Средний размер частиц, мкм
	0—20 мкм	0—40 мкм	0—80 мкм	0—105 мкм	0—149 мкм	
Крупнозернистый	2	17	68	88	98	65
Среднезернистый	2	19	72	90	98	62
Мелкозернистый	2	30	87	96	99	51

Особое значение имеет содержание фракций с частицами размером 0—20 и 0—40 мкм. Характер распределения частиц по размерам зависит вообще не столько от состава катализатора, сколько от условий приготовления, в частности от условий распылительной сушки.

В настоящее время режим эксплуатации промышленных крекинг-установок определяется не только необходимостью получения целевых продуктов, но и все возрастающими требованиями к чистоте сбросов. Наиболее жесткие ограничения касаются концентрации вредных газообразных отходов (SO_2 , NO , NO_2 и т. д.) и твердых частиц (в основном катализаторной пыли). Хотя на нефтеперерабатывающих заводах большую часть пыли улавливают в первичных или вторичных циклонах, соединенных с регенераторами, выбросы иногда превышают допустимые нормы.

Потери катализаторной пыли можно уменьшить, повысив механическую прочность и плотность катализатора и снизив до минимума содержание фракции с размером частиц 0—40 мкм. Однако в вопросе о количественном соотношении этих факторов ясности пока нет. Разработан метод [42], позволяющий оценить значение отдельных свойств катализатора. Он основан на модели, аналогичной модели, предложенной Зензом и Уэйлом [41].

Если учесть влияние гравитационных сил на перемещение вверх частиц различного размера и плотности и исходить из второго закона Ньютона ($F=ma$), то интенсивность выноса частиц (т. е. потеря катализатора из установки) пропорциональна второй критической скорости.

$$V_p = 0,305 V_f - \frac{\rho_p D_p^2 g}{18\mu_f}, \quad (1)$$

где V — скорость частицы, м/с; V_f — скорость воздуха в регенераторе, м/с; ρ_p — плотность частиц, г/см³; D_p — диаметр частиц, см

g — ускорение свободного падения (9,8 см/с²) и μ_f — вязкость воздуха, г/см · с.

Если по этой формуле построить графики и, пренебрегая изменениями скорости воздуха, проследить, как влияет на вынос изменение плотности частиц, то окажется, что увеличение плотности катализатора отражается главным образом на скорости более крупных частиц и в меньшей степени на частицах размером до 30 мкм. Несколько изменив уравнение (1), можно привести его к такому виду, когда станет явным влияние коэффициента подъемной силы на скорость частиц различного диаметра. Графический анализ показывает, что уменьшение подъемной силы приводит к резкому падению скорости движения частиц, а у частиц диаметром 130 мкм она может упасть до нуля; однако и при таких условиях частицы размером < 30 мкм могут обладать достаточной скоростью и выноситься за пределы аппарата.

В целом результаты математического анализа согласуются с выводами работ [43, 44] в том, что скорость выноса частиц, т. е. потери катализатора из установки, в основном определяются скоростью и средним диаметром частиц в верхней части кипящего слоя. Таким образом, можно сделать следующие выводы:

1) Скорость частиц катализатора определяется в основном скоростью потока воздуха в верхней части регенератора.

2) Прочность к истиранию является наиболее важным фактором в борьбе с потерями катализатора, поскольку основная масса частиц с диаметром < 30 мкм образуется в результате измельчения более крупных фракций.

3) Увеличение плотности катализатора способствует удерживанию в промышленных установках только частиц, размер которых больше 30 мкм. На вынос частиц меньшего диаметра изменение плотности не влияет.

4) Ни увеличение плотности, ни уменьшение подъемной силы не способствуют удерживанию частиц размером менее 30 мкм.

5) Частицы катализатора размером менее 30 мкм быстро теряются вне зависимости от времени пребывания в установке (этот срок пропорционален плотности частиц).

Лабораторные методы дезактивации и испытания цеолитных катализаторов

Дезактивация. Практически в любой установке крекинга циркулирующий там катализатор имеет значительно меньшую удельную поверхность, чем исходный. Снижение удельной поверхности происходит главным образом в процессе регенерации, поскольку в это время частицы катализатора подвергаются воздействию самых высоких температур (до 750°С при значительном парциальном давлении

паров воды). Следует, правда, отметить, что действительный механизм дезактивации должен учитывать кратковременное возгорание которое происходит в тот момент, когда частицы катализатора, уже обработанные паром, но еще несущие капельки нефти на поверхности, проходят через пузырьки воздуха [45].

Успешная разработка новых промышленных катализаторов крекинга невозможна без создания методов моделирования свойств равновесных катализаторов. В идеальном случае лабораторная дезактивация должна довольно точно воспроизводить условия промышленной установки, где циркулирующий катализатор представлен частицами с самым различным временем эксплуатации и уровнем активности, а приблизительно одинаковая производительность обусловлена периодическим введением свежего и выгрузкой отработанного катализатора. Однако результаты работ [45, 46] показали, что на небольших установках скорости дезактивации чрезвычайно малы и равновесную активность промышленных катализаторов можно достичь только через несколько месяцев непрерывной работы. В какой-то степени это несоответствие можно сгладить, если взять свежий катализатор, близкий по составу к равновесному, и подвергнуть его такой гидротермальной дезактивации, в результате которой величины удельной поверхности, объема пор и активности снизятся до значительных, характерных для усредненных показателей равновесного катализатора. Основным недостатком этого метода состоит в том, что после лабораторной дезактивации все частицы имеют одинаковую удельную поверхность, объем и диаметр пор, а также активность, а у равновесного катализатора в промышленной установке нормализованное распределение этих свойств является асимметричным, поскольку в таком образце имеются частицы и свежие, и равновесные. Правда, решающего значения эти факторы не имеют, так как даже после эксплуатации в реальных промышленных условиях разброс значений тех или иных свойств катализаторов остается незначительным.

Другая важная проблема заключается в том, что в одинаковых условиях испытания катализаторы различных типов (природные, синтетические, полусинтетические) могут по-разному дезактивироваться. Поэтому, чтобы можно было предсказать, какой будет активность катализатора в режиме промышленной установки, необходимо испытать его в самых разных условиях гидротермальной дезактивации. Так, чтобы достигнуть уровня активности промышленных катализаторов, образцы с большой удельной поверхностью необходимо дезактивировать в значительно более жестких условиях, чем образцы с малой удельной поверхностью. При этом важно добиться снижения удельной поверхности не цеолитной составляющей, а матрицы. Поэтому, если мы хотим провести правильное сопоставление физических свойств и уровня активности исходных образцов, выпускаемых для установок с кипящим слоем, жесткость лабораторной гидротермальной дезактивации следует постепенно уменьшать при переходе

от синтетических к полусинтетическим и природным катализаторам. В табл. 11-6 сравниваются равновесный промышленный катализатор Davison XZ-25 и катализатор XZ-25, дезактивированный в лабораторных условиях.

Таблица 11-6

Сравнение промышленной и лабораторной дезактивации катализатора XZ-25

(Сырье: газойль месторождения Колорадо-Вайоминг, $d_{15,5}^{15,5} = 0,8811$.
Режим: 500°C, катализатор/сырье = 4)

Характеристика катализатора и продуктов крекинга	Дезактивация	
	промышленная ^а	лабораторная (20%-ный пар, 12 ч при 825°C)
Удельная поверхность, м ² /г	98	115
Удельный объем пор, см ³ /г	0,38	0,33
Относительная кристалличность ^б	100	100
Активность в микрореакторе ^в	70,0	71,5
Превращение сырья при $v_0 = 10^r$		
Общая конверсия, об. %	63,5	64,5
Водород, %	0,067	0,038
C ₁ + C ₂ , %	1,2	1,3
Пропилен, об. %	6,5	7,3
Пропан, об. %	1,0	1,3
Бутилены, об. %	4,0	3,9
Изобутан, об. %	3,9	5,0
n-Бутан, об. %	0,4	0,2
Бензин C₅ +		
Выход, об. %	55,0	55,0
Плотность, г/см ³ д	0,7507	0,7519
Анилиновая точка, °C	26,7	28,3
Легкий газойль		
Выход, об. %	23,5	21,5
Плотность, г/см ³	0,8933	0,8956
Анилиновая точка	60	57,8
Кокс		
Выход, %	3,5	4,0

^а Из промышленной установки выгружено 90% катализатора.

^б Кристалличность промышленного образца принята за 100%.

^в 480°C, $v_0 = 2$, катализатор/сырье = 6.

^г Здесь и далее v_0 — часовая объемная скорость подачи сырья.

^д Здесь и далее плотность нефтепродуктов дана как $d_{15,5}^{15,5}$.

Приведенные в таблице данные показывают, что степень превращения сырья на катализаторах обоих типов практически одинакова и что селективность их тоже одинакова. Кроме того, судя по плотностям продуктов и содержанию в них ароматических углеводородов, составы бензинов и легки рецикловых газойлей также очень близки. Сходство физических свойств катализаторов и одинаковое распределение пор по радиусам (рис. 11-9) указывают, что частичное разрушение пористой структуры в ходе лабораторной гидротермальной обработки и в условиях промышленной установки протекает по родственному механизму.

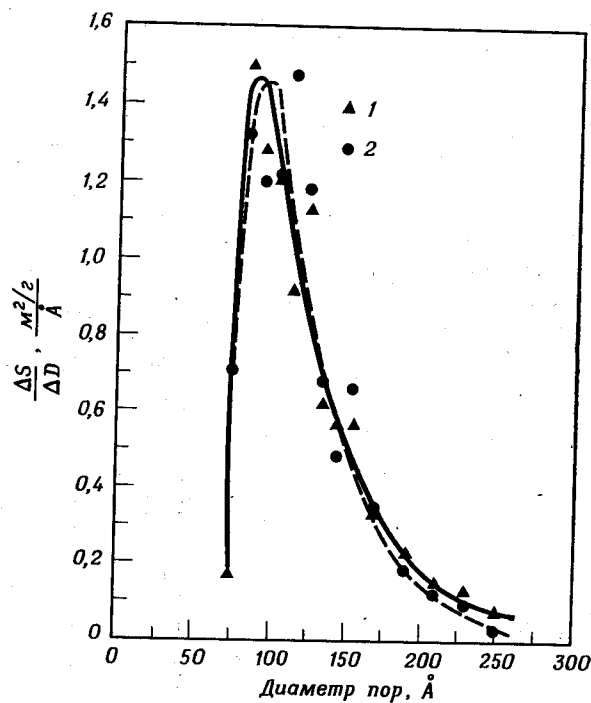


Рис. 11-9. Распределение удельной поверхности по диаметру пор у равновесных катализаторов и у образцов, прошедших лабораторную термопаровую обработку. 1 — равновесный катализатор XZ-25, удельная поверхность $102 \text{ м}^2/\text{г}$, удельный объем пор $0,37 \text{ см}^3/\text{г}$, средний диаметр пор 144 Å ; 2 — катализатор XZ-25, прошедший 12-часовую термопаровую обработку 20%-ным паром при 825°C , удельная поверхность $102 \text{ м}^2/\text{г}$, удельный объем пор $0,39 \text{ см}^3/\text{г}$, средний диаметр пор 152 Å .

Данные табл. 11-7 демонстрируют влияние прогрессивного ужесточения режима гидротермальной обработки в лабораторных условиях на каталитическую активность образцов с матрицами различного типа. Активность измеряли микрометодом [62]. Изменения удельной

Таблица 11-7

Влияние состава катализатора на его стабильность при дезактивации паром^а

Состав катализатора и условия дезактивации	Матрица — цеолит		
	глина — P3Э-Y	полусинтетическая матрица — прокаленный P3Э-Y	глина — прокаленный NH ₄ Y
Химический состав, %			
(P3Э) ₂ O ₃	2,3	2,3	0
Al ₂ O ₃	41,5	29,8	56,5
Na ₂ O	0,74	0,48	0,92
SO ₄	1,6	0,40	0,02

Свойства катализаторов, прошедших термическую обработку при 550°C 3 ч

Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	215	265	234
Удельный объем пор, $\text{см}^3/\text{г}^b$	0,23(0,50) ^в	0,34(0,50) ^в	0,38(0,52) ^в
Степень кристалличности ^г	85	65	87

Свойства катализаторов, прошедших термопаровую обработку

1. Обработка 100%-паром при 2 атм, 8 ч, 730°C (в кипящем слое)

Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	121	123	215
Удельный объем пор, $\text{см}^3/\text{г}^b$	0,20(0,44) ^в	0,24(0,33) ^в	0,33(0,47) ^в
Степень кристалличности ^г	42	37	38
Каталитическая активность, об. % ^д	68,0	73,0	65,0

2. Обработка 20%-ным паром при 1 атм, 12 ч, 825°C

Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	56	121	197
Удельный объем пор, $\text{см}^3/\text{г}^b$	0,41(0,43) ^в	0,27(0,32) ^в	0,33(0,50) ^в
Степень кристалличности ^г	15	33	34
Каталитическая активность, об. %	20,0	67,5	64,0

3. Мгновенный нагрев до 650°C , полуторачасовое выдерживание при этой температуре, термопаровая обработка 100%-ным паром при 2 атм, 8 ч, 720°C

Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	—	—	242
Удельный объем пор, $\text{см}^3/\text{г}^b$	—	—	0,33(0,46) ^в
Степень кристалличности ^г	—	—	42
Каталитическая активность, об. %	—	—	68,0

Продолжение табл. 11-

Состав катализатора и условия дезактивации	Матрица — цеолит		
	глина — PЗЭ-У	полусинтетиче- ская матрица — прокаленный PЗЭ-У	глина — прокален- ный NH ₄ У
Свойства равновесных катализаторов			
Удельная поверхность, м ² /г	127	124	245
Удельный объем пор, см ³ /г	0,21(0,38) ^в	0,25(0,37) ^в	0,31(0,52) ^в
Степень кристалличности ^г	40	31	45
Каталитическая активность, об. %	66,5	67,0	68,5

^а Жирным шрифтом выделены те данные по дезактивации, которые наиболее близки к обозначенным курсивом результатам измерения каталитических и адсорбционных свойств равновесных катализаторов всех трех типов.

^б Объем пор определен по адсорбции N₂.

^в Объем пор определен по адсорбции H₂O.

^г За меру кристалличности принята высота определенного пика на рентгенограмме, которая измеряется от линии фона до вершины максимума.

^д Общая конверсия определялась в микрореакторе; объемная скорость 16 ч⁻¹, соотношение катализатор/сырье 3, плотность сырья 0,86.

поверхности, объема пор и относительной кристалличности можно сравнить с показанными в этой же таблице аналогичными характеристиками соответствующих равновесных катализаторов. Из этих данных следует, что дезактивация исходных катализаторов в лабораторных условиях до состояния, при котором их активность и структурные свойства совпадали с соответствующими свойствами равновесных катализаторов, требует термодаровой обработки. Однако необходимая жесткость такой обработки в каждом случае различна. Кроме того, установлено, что образцы с аморфными матрицами дезактивируются до уровня равновесных катализаторов при более жестких условиях, чем образцы, полученные при переработке глин. В таблице жирным шрифтом выделены данные по активности, пористости и кристалличности дезактивированных катализаторов, наиболее близкие соответствующим характеристикам (даны курсивом) промышленных образцов.

Таким образом, хотя мы и не располагаем универсальным методом дезактивации катализаторов любого типа, путем простого подбора условий гидротермальной обработки можно получить образцы, которые по своей активности и характеру пористой структуры соответствуют равновесным катализаторам. Разрабатывая лабораторные методы термодаровой обработки, необходимо путем повышения температуры или парциального давления паров воды ускорить характерный для промышленных условий длительный процесс старения катализатора. Разработать хороший метод дезактивации можно лишь

при таком сочетании этих двух факторов, которое поможет лучше всего воспроизвести пористую структуру и активность равновесного катализатора, но не приведет к разрушению цеолита.

Методы испытания катализаторов. Почти каждая фирма, занимающаяся производством катализаторов, и большинство нефтяных компаний применяют свои собственные методы оценки качества катализаторов. Масштабы таких испытаний резко различаются: в одних случаях через установку пропускают всего несколько миллилитров газойля за час, в других сотни литров в день. В небольших лабораторных установках испытания проводятся практически в изотермических условиях; реакторы в этих установках помещаются в нагревательные блоки, температура в которых регулируется нагревательными приборами. В то же время большие пилотные и промышленные установки работают в основном в адиабатическом режиме. При измерении активности эти различия обычно мало сказываются на результатах превращения сырья. Однако в некоторых случаях, в частности при использовании новых промышленных лифт-реакторов, где время контакта катализатора с сырьем очень мало, различия в температурных условиях реакции сильно влияют на состав продуктов. В результате на лабораторной установке изотермического режима наблюдается иное распределение продуктов, чем в промышленных условиях.

Таблица 11-8

Основные типы установок, используемых для испытания активности катализаторов крекинга

Фирма	Название установки	Тип установки	Примерная скорость подачи сырья	Литература
Davison	Микроустановка МА, МАТ	С неподвижным кипящим слоем порошкообразного катализатора, с неподвижным слоем гранулированного катализатора	1,52 г/мин	47, 48
ARCO		С циркулирующим кипящим слоем	60—600 г/ч	49
UOP	Лабораторная	С кипящим слоем	200 г/ч	50
Gulf	Лабораторная	То же	400—1400 г/ч	51
Mobil	Микрокаталитическая	С неподвижным слоем порошкообразного катализатора	0,15 г на одно испытание	52
Amoco	Пилотная	С кипящим слоем	150 л/сут	53
Shell	Промышленная крекинговая	То же	450 л/с	54
Davison	Пилотная крекинговая	С неподвижным кипящим слоем катализатора	10,0 г/ч	Данная глава

Главным требованием, предъявляемым к установкам для испытания катализаторов крекинга, является эксплуатационная гибкость. Они должны работать в широких интервалах времени контакта, температур (420–600°С), при различной жесткости режима (т. е. различных отношениях краткости циркуляции катализатора к объемной скорости подачи сырья v_0). Желательно также, чтобы краткость циркуляции катализатора и объемную скорость подачи сырья можно было бы регулировать независимо друг от друга. Кроме того, проводить измерение активности катализатора целесообразнее на крупных установках, производительность которых составляет несколько сот литров в день, так как на таких установках сырье перерабатывается почти с такой же глубиной и селективностью, как на действующих промышленных аппаратах крекинга. Уменьшение размера установки сильно снижает затраты, однако на небольших установках нельзя правильно воспроизвести динамический режим лифт-реакторов, так как в этих условиях трудно измерить распределение катализатора между стояком и реактором. В результате точно оценить жесткость режима крекинга очень сложно. (Эти ограничения не распространяются на реакторы с неподвижным кипящим слоем катализатора, в которых весь рабочий цикл — реакцию, продувку паром и регенерацию — проводят последовательно в одном аппарате. В установке с циркулирующим катализатором все эти три операции проводят одновременно.)

На некоторых лабораторных установках удается достичь малой длительности контакта катализатора и сырья, однако соответствия реальным условиям крекинга все же не достигается. Для быстрой оценки активности и селективности катализаторов очень удобна разработанная фирмой Atlantic-Richfield микрокаталитическая установка, которая сейчас широко используется на всех заводах, выпускающих катализаторы, и на многих нефтеперерабатывающих заводах.

Хотя при современных методах определения активности катализаторов пока нельзя точно воспроизвести условия промышленной переработки, данные хорошо выполненных лабораторных экспериментов вполне можно использовать для оценки производительности промышленной установки. Тем не менее при окончательном выборе нужного катализатора для конкретного режима крекинга многие нефтяные фирмы, рассматривая регламент и данные испытаний на пилотных установках катализаторных фабрик, учитывают и результаты собственных определений активности.

В тех нефтяных компаниях, где имеются небольшие по размеру достаточно эксплуатационно гибкие установки, как правило, сразу же приступают к промышленным испытаниям катализаторов. В то же время многие ведущие нефтяные компании сначала опробывают катализатор на своих пилотных установках и только после этого переходят к крупногоннажным испытаниям. Определенную помощь в процессах нефтепереработки могут оказать специальные программы

моделирования каталитического крекинга в кипящем слое (ККС), составленные с применением ЭВМ. Такие программы либо разрабатываются самостоятельно, либо приобретаются в таких фирмах, как Pace Co., Houston, Tex.; Profimatics, Inc., Woodland Hills, Calif.; Applied Automation, Inc., Bartlesville, Okla. и др. В эти программы включены расчеты теплового баланса, баланса давления и материального баланса различных операций. С помощью этих программ можно, пользуясь соответствующими коэффициентами, провести аналогичные расчеты конкретных промышленных установок. Специальную программу моделирования процесса ККС на нефтеперерабатывающих заводах выпускает и компания Davison Chemical Co. Наконец, одним из важнейших критериев при выборе катализаторов являются экономические затраты, связанные с получением целевых продуктов на данном заводе.

Таким образом, существующие методы оценки катализаторов в лабораторных и производственных условиях следует непрерывно совершенствовать. Особенно важно разрабатывать новые варианты небольших опытных установок, в которых условия испытания приближались бы к режиму эксплуатации цеолитных катализаторов в промышленных условиях, в частности, могли бы быть значительно повышены рабочие температуры и уменьшена длительность контакта.

Факторы, влияющие на глубину и селективность крекинга

Поскольку основные проблемы, связанные с активностью и селективностью цеолитсодержащих катализаторов крекинга, в масштабах промышленного производства можно решить путем подбора оптимального содержания цеолита, рассмотренные выше вопросы вообще-то имеют второстепенное значение. На гидротермальную и термическую стабильность этих катализаторов сильно влияют многие условия синтеза (степень обмена, природа обменного катиона, остаточное содержание Na_2O или K_2O , величина соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и т. д.), однако в этой главе на примере цеолитов, близких по термической и гидротермальной стабильности, мы рассмотрим в основном зависимость активности и селективности только от содержания цеолита и типа матрицы. И лишь в конце главы будет затронут вопрос, каким образом меняются активность и селективность при отравлении катализатора металлами, коксом, серу- и азотсодержащими соединениями, а также при переходе от одного типа цеолита к другому.

Влияние содержания цеолита на глубину крекинга и селективность. Увеличение содержания цеолита в катализаторе меняет его активность и селективность следующим образом:

1. Если сравнение проводить при постоянной конверсии, то при увеличении кислотности катализатора (т. е. при увеличении содержания цеолита) прежде всего можно заметить снижение коксообразования, уменьшение выходов сухого газа, а также повышение выходов бензина и легкого рециркулирующего газойля.

2. Небольшое увеличение содержания цеолита приводит к падению концентраций ароматических и непредельных соединений в бензиновой фракции. Соответственно снижается октановое число, устанавливаемое как по моторному, так и по исследовательскому методу. Однако когда доля цеолита в катализаторе превысит 9%, содержание ароматических соединений начинает расти, вероятно, в результате того, что происходит расщепление ароматических соединений в легком рециркулирующем газойле и продукты попадают в бензиновую фракцию.

3. При значительном содержании цеолитов олефины C_3 и C_4 исчезают значительно быстрее, чем можно было бы ожидать, исходя только из кислотности катализатора. Возможно, что олефины подвергаются сопряженной полимеризации [55] с образованием насыщенных и ненасыщенных соединений, переходящих в легкую газойлевую фракцию и кокс.

4. При использовании высококислотных катализаторов более важную роль, чем сила кислотных центров, играет длительность пребывания в реакторе. Так, введение большого количества цеолита затрудняет получение больших выходов легкого рециркулирующего газойля, поскольку разложение тяжелых углеводородов до более легких требует увеличения длительности контакта и неизбежно приводит к слишком глубокому крекингу легкого газойля и в меньшей степени бензина.

Катализаторы. Катализаторы, использованные для изучения влияния содержания цеолита на активность и селективность, были приготовлены в исследовательской лаборатории фирмы Davison на основе полусинтетической матрицы, полученной из синтетического алюмосиликата (25% Al_2O_3) и каолиновой глины, которые были взяты в соотношении 6:3 (по массе). В эту матрицу вводили цеолит CREY, содержащий 18% смешанных редкоземельных окислов. Катионы натрия в исходном цеолите Y (Davison) были практически полностью замещены на RЗЭ-катионы при ионном обмене, который проводили в растворе хлоридов металлов (36% La, 28% Ce, 25% Nd, остальное Pr и Sm).

Испытания катализаторов. Все данные по активности были получены на пилотных установках с фиксированной высотой кипящего слоя. Перед опытами катализаторы подвергали 12-часовой термopаровой обработке в режиме кипящего слоя (20% пара, 80% воздуха) при 825°С и атмосферном давлении для того, чтобы удельная поверхность, объем пор и активность катализаторов стали бы близки к соответствующим характеристикам равновесных катализаторов.

Сами промышленные равновесные катализаторы загрязнены различными металлами, и использовать их для сравнения нельзя, так как не известно, какое влияние окажут эти примеси на состав продуктов крекинга. Все испытания проводили на западнотехасском газойле ($d=0,8888$ г/см³, фактор $K=12,1$), который пропускали при 493°С и отношении катализатор/сырье, равном 4,0. Опыты с другими типами нефтяного сырья (с удельным весом от 0,9224 до 0,8571 и фактором K от 11,5 до 12,9) показали, что качество исходных дистиллятов мало влияет на полученные результаты. Жесткость режима задавали изменением объемной скорости подачи сырья (v_0).

Пилотные установки крекинга эксплуатировались в периодическом режиме. Рабочий цикл состоял из 4 операций: крекинга сырья, отпаривания, регенерации и продувки азотом. Перед началом процесса крекинга сырье, нагретое до 66°С, подавалось из сырьевой бюретки шестеренчатым насосом в нагревательный блок, в котором размещены испаритель, реактор и соединительный патрубок, выполненные из нержавеющей стали с алюминиевым покрытием. Пары сырья поступают в нижнюю часть кипящего слоя катализатора, состояние кипения которого поддерживается встречным потоком. Для этого в течение всего цикла в систему через распылительный насос подается деионизованная вода, которая и обеспечивает необходимое давление пара. Испаритель сырья наполнен алюминиевыми дисками и керамическими шариками, с реактором он связан соединительным патрубком. Каждая из этих секций имеет свои автономные обогревательные элементы от общей электропечи. Поток продуктов проходит через металлический микрофильтр, который препятствует выносу катализатора из реактора, и попадает в первичный приемник, охлаждаемый водой. После конденсации они через кран выпускаются во второй холодильник, а затем в стальной приемник, который термостатируют при 50°С. Полученный катализат стабилизируют на ректификационной колонке, собирая бензин (C_5+) и отгоняя фракции C_4 и более легкокипящие фракции. Дебутанизатор состоит из ректификационной колонки с 11 теоретическими тарелками, приемника, охлаждаемого до 0°С, и низкотемпературного конденсатора, в котором поддерживается температура -35°С. Выход всех отгоняемых газообразных продуктов измеряется реометром, а если необходимо свести материальный баланс крекинга, то эти продукты во время реакции собирают для анализа.

После окончания цикла крекинга систему и катализатор продувают паром, чтобы удалить летучие углеводороды. Для этой цели сильфонным насосом подают деионизованную воду, и ее пары, подобно парам сырья, проходят через установку.

Далее катализатор регенерируют. Выжигание кокса с поверхности катализатора проводят, пропуская определенные объемы воздуха через кипящий слой с более высокими температурой (620°С) и давлением (1,5 атм), чем при крекинге или продувке паром. Дымовые

газы, выведенные из реактора, пропускают через первичный конденсатор, выхлопной клапан и регулятор давления на выходе к газовым часам. Часть газа непрерывно отбирают для анализа, а остаток сбрасывают. После того как регенерация закончится, ток воздуха отсекают и всю систему продувают определенным объемом азота при атмосферном давлении.

Четыре операции рабочего цикла автоматически регулируются реле времени. Обычно для расчета материального баланса требуется около 30 циклов, за это время удается собрать продукты крекинга в количествах, достаточных для определения всех компонентов. Температура регулируется автоматическими точечными устройствами (для ввода термопар используют обычные карманы) и автоматически регистрируется. В каждом реакторе установлены две термопары в нижней и верхней зоне слоя катализатора. Данные измерения температур на этих двух участках показывают, достаточно ли хорошо перемешивается слой катализатора.

Приведенные здесь результаты изучения влияния способа введения цеолита в катализатор получены при постоянной глубине превращения сырья. Чтобы глубина превращения была постоянной, объемную скорость v_0 меняли в довольно широких пределах. Ниже будет отмечено, что этот метод вполне оправдан, так как селективность значительно больше зависит от активности, чем от длительности контакта.

Конверсия сырья в проведенных опытах составляла 65, 70 и 75%, но, чтобы не усложнять картину, на рисунках приведены только данные для 70%-ной конверсии; исключение составляют лишь кривые для легкого рециркулирующего газойля. Кривые, соответствующие 65%- и 75%-ной конверсии, близки по форме к кривым для 70%-ной конверсии, они лишь сдвинуты друг относительно друга. Отметим, что подобные же выводы были сделаны после проведения опытов на пилотных установках фирмы Davison, когда вместо цеолита Y (CREY) в редкоземельной форме был взят цеолит X (CREX). Остановимся теперь на данных о конверсии и составе продуктов крекинга. Соответствующие кривые приведены на рис. 11-10—11-20.

Общая конверсия. Как следует из рис. 11-10, значительный рост активности наблюдается при введении в полусинтетическую матрицу первых 4–6% цеолита CREY; при добавлении больших его количеств рост активности замедляется. Резкий перегиб на кривой, очевидно, соответствует такому уровню активности, при котором компоненты газойлевого сырья, способные расщепляться по карбоний-ионному механизму, успевают полностью крекироваться за данный промежуток времени. Если катализатор присутствует в меньших количествах, глубина превращения в большей степени зависит от концентрации кислотных центров, чем от длительности взаимодействия сырья с катализатором. Если содержание цеолита CREY в катализаторе превышает 5–6%, наиболее важным фактором становится

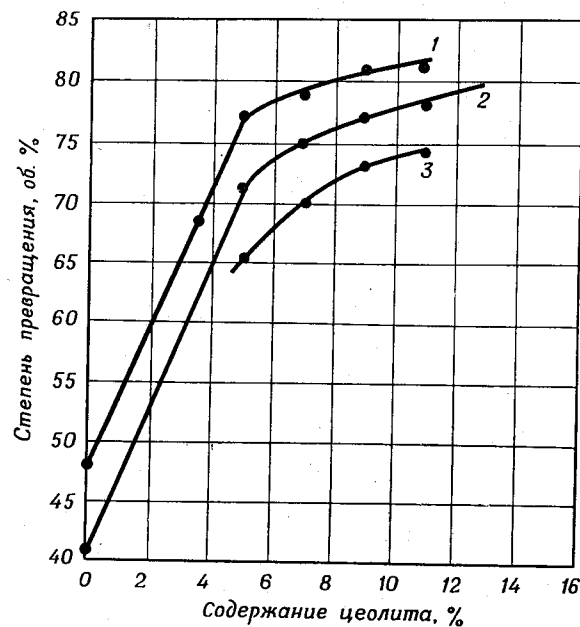


Рис. 11-10. Влияние введения цеолита на каталитическую активность. Здесь и далее содержание цеолита в катализаторе приводится в расчете на алюмосиликатную основу. Выходы продуктов, показанные на рис. 11-10—11-20, даны в расчете на свежее сырье (СС), пропущенное над катализатором в течение цикла крекинга. При расчете не учитывались продукты рециркулята или другие соединения.

Объемная скорость, ч⁻¹: 1 — 10, 2 — 20, 3 — 40.

не концентрация кислотных центров, а длительность контакта сырья с катализатором, что и приводит к замедлению конверсии.

Выход кокса. На рис. 11-11 показано, как влияет содержание цеолита CREY на выход кокса при постоянной глубине крекинга 70 об.%. Перед опытами катализатор дезактивировали 20%-ным паром при 825°С. Приведенная кривая показывает, что наиболее резко отложение кокса снижается при относительно низком содержании цеолита, хотя точка перегиба на кривой и не так ясно выражена, как на рис. 11-10. Дальнейшее увеличение содержания цеолита в катализаторе (выше 8%) приводит к очень небольшому снижению коксообразования, хотя, судя по рис. 11-10, активность в этом интервале может значительно возрасти. Следовательно, можно сделать практически важный вывод: в тех равновесных катализаторах, где доля введенного цеолита велика, громадное число кислотных центров остаются неиспользованными, поскольку отложения кокса на поверхности уменьшают доступность цеолитов для молекул сырья. В то же время данные лабораторных и заводских испытаний ката-

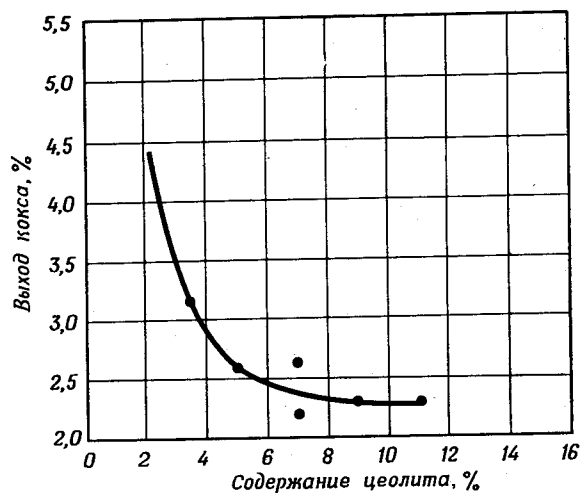


Рис. 11-11. Влияние введения цеолита на выход кокса. Степень превращения 70 об.%

лизаторов с большим содержанием цеолитов пока еще слишком ограничены, чтобы точно определить, какое оптимальное количество цеолита наиболее благоприятно сказывается на снижении коксообразования.

Выход водорода. Образование водорода, как и отложение кокса, резко уменьшается при введении до 6–8% CREY (рис. 11-12). Причиной этого является быстрое поглощение водорода в ходе реакции диспропорционирования, которая протекает на кислотных центрах цеолитных катализаторов и развивается по мере увеличения содержания цеолита.

Выход газов $C_1 + C_2$. Компоненты фракции $C_1 + C_2$ к каталитическому процессу отношения не имеют и являются конечными продуктами термического крекинга. Поэтому выход этой фракции пропорционален длительности пребывания сырья в подогревателе и реакторе. Чем больше цеолита CREY введено в катализатор, тем он активнее и тем меньше длительность пребывания сырья в реакторе при данной глубине крекинга. Такое соотношение графически показано на рис. 11-12. Если оно действительно выполняется, то его можно распространить и на коксообразование.

Выход фракции C_3 . Влияние содержания цеолита на выходы пропана и пропилена показано на рис. 11-13. По сравнению с выходами других продуктов крекинга выход пропилена наиболее заметно снижается с ростом содержания цеолита в катализаторе, а количество насыщенных углеводородов C_3 остается практически постоянным после введения первых 3–4% CREY.

Практически постоянное содержание пропана при одновременном

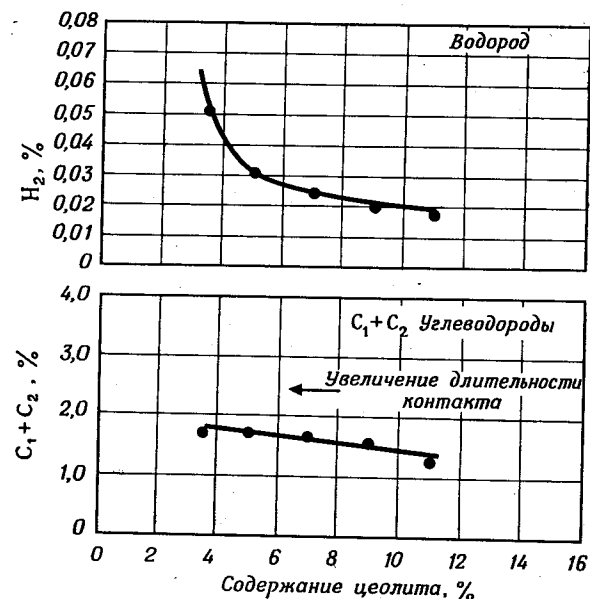


Рис. 11-12. Влияние введения цеолита на выход сухого газа. Степень превращения 70 об.%

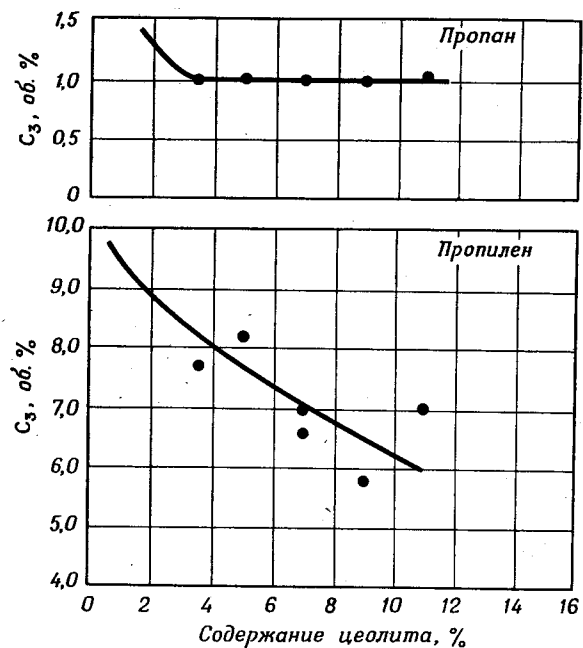


Рис. 11-13. Влияние введения цеолита на выход фракции пропан — пропилен. Степень превращения 70 об.%

резком падении выхода пропилена скорее всего указывает на снижение образования этого олефина в ходе крекинга или на участие его во вторичных реакциях. Менее вероятным является другое предположение, согласно которому крекинг приводит к снижению выхода всех соединений фракции C_3 , но потери пропана компенсируются за счет гидрирования пропилена. Если пропилен участвует во вторичных реакциях крекинга, то процессы его превращения могут усиливаться с ростом содержания цеолита в катализаторе. Кроме того, молекулы пропилена, образующиеся при крекинге ионов карбония, очевидно, с избытком обеспечивают то количество исходных реагентов, которое при данных концентрациях редкоземельной формы цеолита способно превратиться в более высокомолекулярные соединения. Во всяком случае резкое падение выходов пропилена не замедляется даже после того, как содержание цеолита в катализаторе превысило 12%.

Выход фракции C_4 (рис. 11-14). Выход C_4 -олефинов, как и выход C_3 -углеводородов, резко падает с увеличением доли цеолита в катализаторе, а выход *n*-бутана остается постоянным. Резкое падение выхода C_4 -олефинов начинает замедляться при введении в катализатор 8–10% CREY, хотя, если сравнить объемы продуктов крекинга, то окажется, что содержание C_4 -олефинов составляет всего 40%

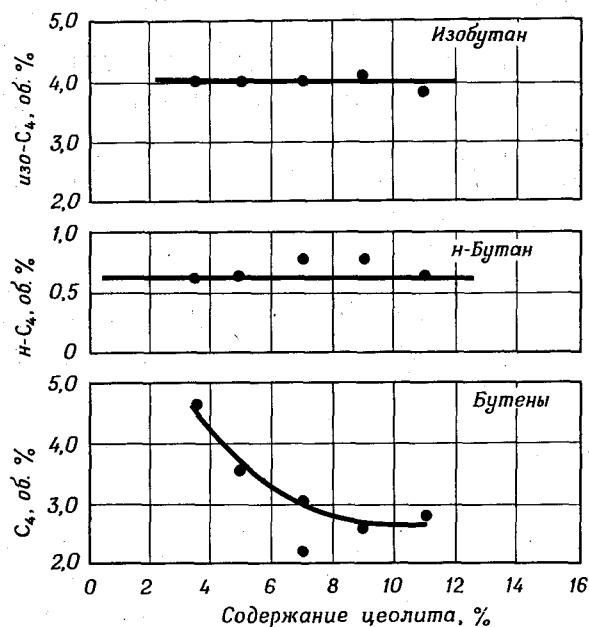


Рис. 11-14. Влияние введения цеолита на выход фракции бутан — бутилен. Степень превращения 70 об. %

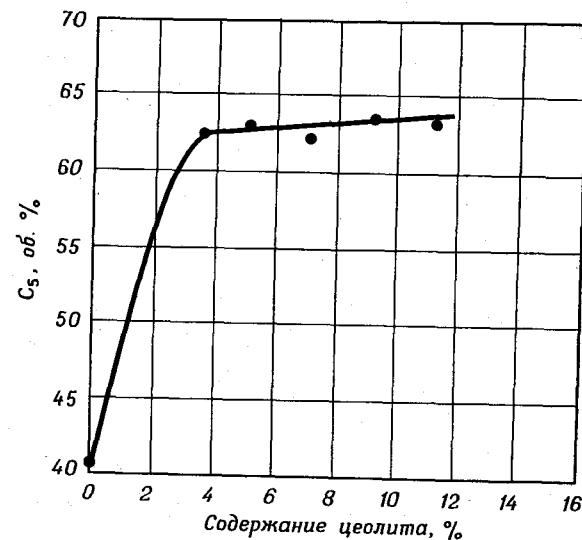


Рис. 11-15. Влияние введения цеолита на выход бензина (фракция C_5 — 200° С).

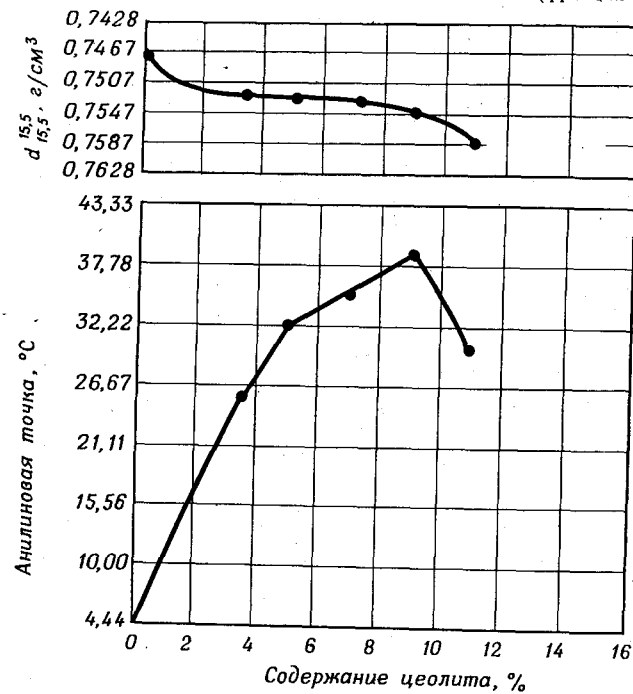


Рис. 11-16. Влияние введения цеолита на плотность и анилиновую точку бензина. Степень превращения 70 об. %

содержания пропилена. Создается впечатление, что введение цеолита облегчает превращение C_4 -олефинов в более высокомолекулярные соединения.

Выход и качество бензинов. Выходы бензина показаны на рис. 11-15, плотности и анилиновые точки — на рис. 11-16, а октановые характеристики, определенные по моторному и исследовательскому методу как для чистого, так и для этилированного бензина, — на рис. 11-17 и 11-18. Бензин отбирали в соответствии с американским стандартным способом испытаний по 90%-ной точке отгона при постоянной температуре кипения $200^\circ C$, что соответствует фракция с истинной температурой кипения $230^\circ C$. С увеличением содержания цеолита от 3 до 13% наблюдается плавное увеличение выхода бензинов. Плотность остается почти постоянной, пока содержание цеолита не составит 7%, а затем резко падает. Как и можно было ожидать, анилиновая точка растет по мере увеличения концентрации кислотных центров и снижается, когда содержание цеолита CREY в катализаторе становится больше 9%.

В работах [56, 57] приводятся примеры того, как диффузионные процессы и изменение температуры крекинга влияют на селективность по бензину. Однако на самом деле в первом примере при большой глубине крекинга выходы бензина над катализаторами, где реакция тормозилась диффузией, были лишь немногим меньше, чем в отсутствие диффузионных осложнений. В данном исследовании влияние диффузии должно быть одинаковым для всех катализаторов, поскольку для приготовления катализаторов использовали одну и ту же матрицу, один и тот же цеолит, а гидротермальную дезактивацию проводили в аналогичных условиях. При снижении температуры селективность по бензину увеличивается, так как уменьшение скорости крекинга значительно сильнее выражено у компонентов бензиновой, чем у компонентов газойлевой фракции. Поэтому сравнение селективности по бензину необходимо проводить при постоянных температурах.

Сравнение октановых характеристик бензина, полученного при постоянной общей конверсии, показывает, что появление даже сравнительно небольшого числа кислотных центров, связанное с введением в катализатор 3–5% цеолита, резко снижает содержание ароматических и олефиновых углеводородов, что для чистого и этилированного бензина приводит к заметному уменьшению октановых чисел по исследовательскому методу и небольшому понижению октановых чисел по моторному. В условиях пилотных установок подобный эффект связан как с повышением содержания кислотных центров, так и со снижением длительности пребывания сырья в реакторе.

Если при проектировании новых установок для каталитического крекинга с активными цеолитсодержащими катализаторами будет предусматриваться повышение объемных скоростей, то низкие окта-

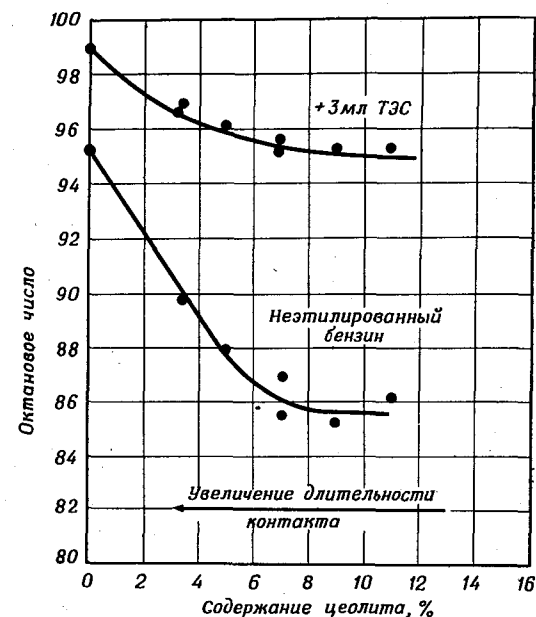


Рис. 11-17. Влияние введения цеолита на октановые характеристики бензина по исследовательскому методу. Степень превращения 70 об.%.
Увеличение длительности контакта

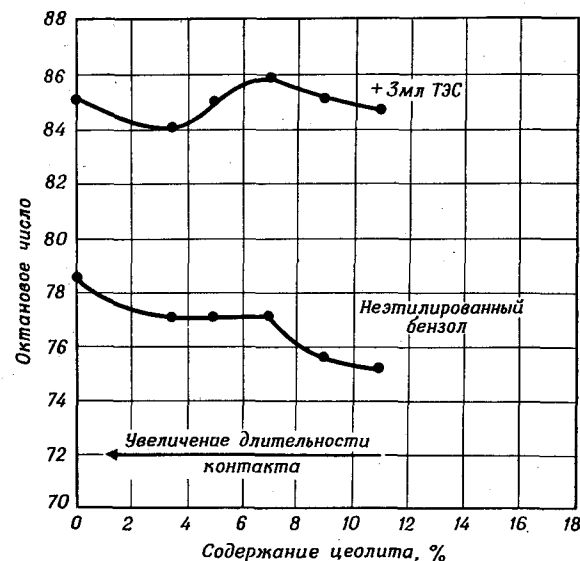


Рис. 11-18. Влияние введения цеолита на октановые характеристики бензина по моторному методу. Степень превращения 70 об.%.
Увеличение длительности контакта

новые характеристики вырабатываемого на них бензина отрицательно скажутся на экономическом эффекте. Так, например, на установке с катализатором, содержащим 11% CREY, при $v_0=40$ и 70%-ной конверсии октановое число для чистого бензина окажется на 3–4 единицы меньше, чем при использовании катализатора с 5% CREY при той же конверсии и объемной скорости $v_0 \approx 20$. Этот пример не очень типичен, так как он взят из практики переработки западно-техасского газойля. В настоящее время новые конструкции лифт-

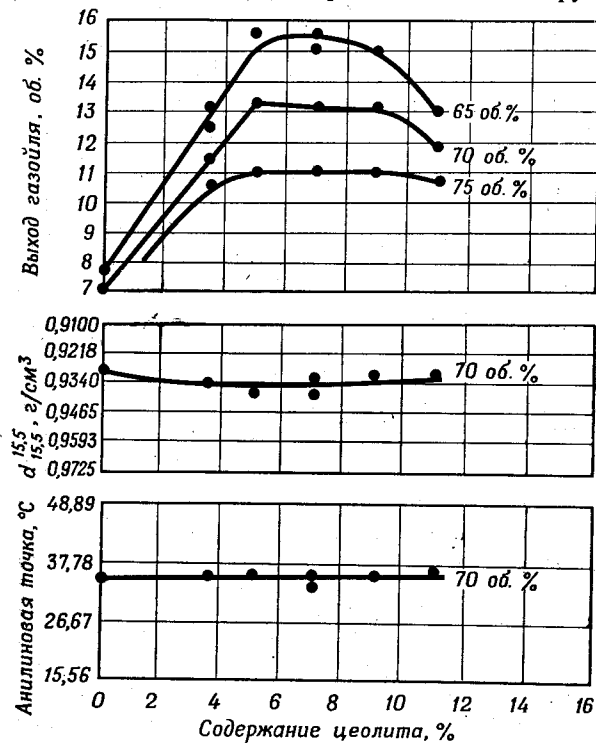


Рис. 11-19. Влияние введения цеолита на выход и качество легкого рециркулирующего газойля.

реакторов дают возможность проводить крекинг при температурах на 30–50°С выше, чем на старых установках. При этом увеличивается содержание олефинов в бензиновой фракции, что с избытком компенсирует снижение октанового числа, вызванное использованием катализаторов с большой концентрацией цеолита.

Выход и качество легкого рециркулирующего газойля. Как следует из рис. 11-19, введение в катализатор до 5% CREY сопровождается резким увеличением выхода легкого рециркулирующего газойля, при содержании цеолита 5–9% этот рост замедляется, а затем выходы падают.

Снижение выхода легкого рециркулирующего газойля при постоянной конверсии влечет за собой увеличение содержания тяжелого газойля. Это указывает, что для превращения компонентов тяжелого газойля в более легкокипящие соединения требуется определенное минимальное время пребывания в реакторе. Чтобы глубина крекинга оставалась постоянной, переход к катализаторам с повышенным содержанием цеолита должен сопровождаться уменьшением времени пребывания в реакторе и газойля и катализатора.

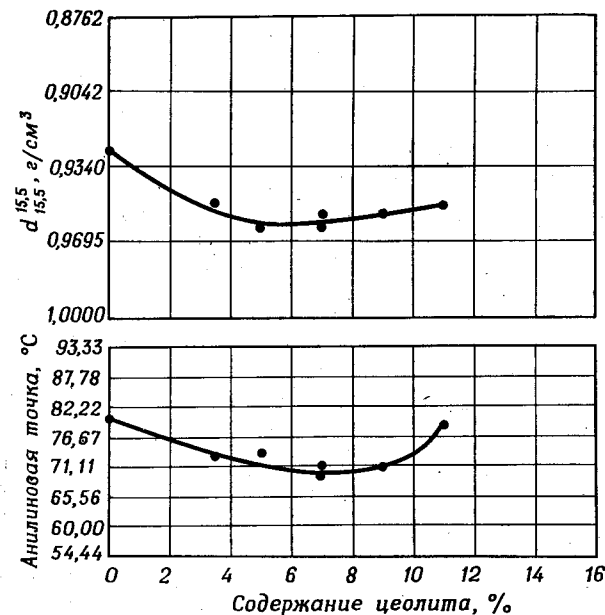


Рис. 11-20. Влияние введения цеолита на качество остатка (фракция с н.к. 340°С). Степень превращения 70 об. %.

Качество остатка (т. кип. > 340°С). Зависимость плотности и анилиновой точки остатка от содержания цеолита в катализаторе показана на рис. 11-20. На этих кривых видна уже отмеченная интересная особенность: точка перегиба соответствует 8%-ному содержанию цеолита. Введение в катализатор до 8% цеолита сопровождается ростом содержания ароматических компонентов, а затем продукты фракции обедняются этими соединениями. Подобное изменение состава продуктов происходит потому, что повышение содержания цеолита в катализаторе вызывает снижение выхода легкого газойля, а общая конверсия остается постоянной, поскольку при постоянной глубине крекинга уменьшение объема легкого рециркулирующего газойля неизбежно приводит к возрастанию объема

крекинг-остатка. Объясняется это тем, что на компоненты остатка повышение кислотности не оказывает большого влияния и они не крекируются до более легких компонентов, если длительность пребывания в реакторе невелика. Крекинг углеводородов остатка происходит только при достаточно длительном контакте сырья с катализатором. Таким образом, по мере увеличения объема фракции с температурой кипения выше 340°С в условиях постоянной конверсии и высокой концентрации цеолита в катализаторе показатели качества этой фракции ухудшаются. В результате влияния добавки цеолита в определенный момент становится не положительным, а отрицательным из-за уменьшения концентрации ароматических соединений или, что более вероятно, из-за низкой реакционной способности наиболее тяжелых компонентов остатка.

Таблица 11-9

Влияние магнийсиликатной матрицы на состав продуктов крекинга^а

Состав и характеристики продуктов	Синтетический фожазит в редкоземельной форме (CREY)	
	с матрицей SiO ₂ /MgO	с матрицей SiO ₂ /Al ₂ O ₃
Общая конверсия, %	77,0	77,0
Водород, % ^б	0,04	0,04
Газы C ₁ + C ₂ , %	1,8	2,0
Пропан-пропиленовая фракция, об. %	8,7	12,0
Пропилен, об. %	7,6	10,8
Бутан-бутиленовая фракция, об. %	9,0	11,2
Бутилены, об. %	3,8	4,8
изо-C ₄ , об. %	4,6	5,8
Бензин (C ₅ +), об. %	69,5	65,0
Выход бензина/общая конверсия	0,90	0,84
Октановое число		
н. м. без ТЭС	88,0	90,0
н. м. с 3 мл ТЭС	97,1	97,6
м. м. без ТЭС	76,0	78,7
м. м. с 3 мл ТЭС	84,5	86,5
d _{15,5} ^{15,5} , г/см ³	0,735	0,751
Анилиновая точка, °С	37	27
Легкий газойль, об. %	14,3	10,0
d _{15,5} ^{15,5} , г/см ³	0,929	0,959
Анилиновая точка, °С	32	26
Остаток (т. кип. > 340°С)		
d _{15,5} ^{15,5} , г/см ³	1,021	0,991
Анилиновая точка, °С	48	64
Кокс, %	3,8	3,8

^а Постоянная жесткость режима: объемная скорость 10 ч⁻¹; соотношение катализатор: сырье 4,0; температура крекинга 500°С.

^б Выход в расчете на свежее сырье.

Влияние на активность и селективность цеолитного катализатора состава матрицы и типа фожазита. В табл. 11-9 приведены данные, которые показывают, как при замене алюмосиликатной матрицы на магнийсиликатную меняется состав продуктов. Магнийсиликатные матрицы фирма Davison производит уже в течение ряда лет, однако цеолитсодержащие катализаторы (LCO-1) на их основе были выпущены относительно недавно. Сравнивая результаты, полученные для цеолитных катализаторов на основе магнийсиликатной и полусинтетической алюмосиликатной матрицы, легко заметить, что при одинаковых общих активностях катализаторов присутствие силиката магния сильно влияет на выход продуктов крекинга. Сопоставление каталитической активности матриц SiO₂/MgO и SiO₂/Al₂O₃, не содержащих цеолитов, показывает, что магнийсиликатная система снижает содержание легких углеводородов, увеличивает выход бензина, значительно повышает выход и качество легкого рециркулирующего газойля (с интервалом кипения 220–340°С). Повышение выхода легкого газойля вызвано подавлением вторичных реакций крекинга, о чем свидетельствует уменьшение выхода легких углеводородов, а также ароматических углеводородов и олефинов. Снижение выходов олефинов и ароматических углеводородов приводит к некоторому ухудшению октанового числа бензина.

Изменение типа промотора (переход от цеолита Y к X) и степени обмена на редкоземельные катионы в очень небольшой степени влияет на выход продуктов (см. табл. 11-10 и работу [35]). Некоторое увеличение выхода кокса и газа и небольшое снижение селективности по бензину у редкоземельных катализаторов по сравнению с катализатором на основе ультрастабильного фожазита Z-14-US [58] может быть вызвано снижением удельной поверхности и одновременным образованием на поверхности свободных окислов редкоземельных элементов. Эти окислы, возможно, ускоряют вторичные и третичные каталитические реакции, приводящие в конечном счете к отложению кокса. Из данных, приведенных в табл. 11-10, также следует, что одинаковая конверсия на цеолитах Z-14-US, CREY и CREX наблюдается лишь в том случае, когда Z-14-US берется в 4-кратном по сравнению с двумя другими цеолитами избытке.

Таким образом, основные различия в активности и селективности, наблюдаемые в настоящее время в промышленных процессах крекинга, непосредственно связаны с изменением содержания цеолитов в катализаторе, а не с разным составом катализаторов. Это, конечно, не означает, что, варьируя состав катализатора, нельзя добиться изменения выходов продуктов. Уже отмечалось, что замена алюмосиликатной матрицы на магнийсиликатную позволила получить продукты крекинга необычного состава: повышенное содержание легкого газойля, уменьшенное содержание легких углеводородов и повышенное содержание бензина. Это подтверждает возможность регулирования соотношения продуктов путем изменения состава ката-

Таблица 11-10

Влияние типа цеолита на селективность крекинга^a

Состав и характеристика продуктов	Цеолиты		
	US	CREY	CREX
Содержание цеолита в катализаторе, % ^b	4,0	1,0	1,1
Общая конверсия, об. %	70,0	70,0	70,0
Водород, % ^b	0,04	0,05	0,06
Газы C ₁ + C ₂ , %	1,3	1,5	1,4
Пропан-пропиленовая фракция, об. %	8,3	8,7	8,4
Пропилен, об. %	6,9	6,8	6,6
Бутан-бутиленовая фракция, об. %	8,8	10,0	10,0
Бутилены, об. %	4,2	4,2	4,2
изо-C ₄ , об. %	4,1	5,0	5,0
Бензин (C ₅ +), об. %	62,5	60,5	60,5
Выход бензина / общая конверсия	0,89	0,87	0,86
Октановое число			
и. м. без ТЭС	88,0	88,0	88,2
и. м. с 3 мл ТЭС	95,8	95,3	95,5
м. м. без ТЭС	77,0	76,8	76,5
м. м. с 3 мл ТЭС	85,0	84,3	84,1
d _{15,5} ^{15,5} , г/см ³	0,756	0,755	0,758
Анилиновая точка, °C	33	31	31
Бромное число	52	55	50
Легкий газойль, об. %	10,3	10,5	11,0
d _{15,5} ^{15,5} , г/см ³	0,937	0,930	0,931
Анилиновая точка, °C	36	34	42
Остаток (т. кип. > 340°C)			
d _{15,5} ^{15,5} , г/см ³	0,950	0,947	0,940
Анилиновая точка, °C	74	83	77
Кокс, %	3,3	3,8	4,0

^a Постоянная жесткость режима; объемная скорость 20 ч⁻¹; соотношение катализатор/сырье 4,0; температура крекинга 500°C.

^b Содержание цеолита в катализаторе меняли, чтобы достичь одинаковой глубины превращения сырья.

^c Выход в расчете на свежее сырье.

лизатора. Правда, надо отметить, что катализаторы принципиально нового состава пока не разработаны.

Известно также, что для успешного применения цеолитсодержащих систем в промышленности большое значение имеет наличие определенных свойств у самих катализаторов, но в этом разделе мы на них не останавливаемся. Многие из этих свойств, в частности качество и размер кристаллов цеолита, степень разбавления цеолита матрицей, распределение пор в матрице, способность десорбировать углеводороды под действием водяного пара и регенерироваться, были рассмотрены в предыдущих разделах этой главы. Кроме того, надо

иметь в виду, что ряд физических свойств, которые влияют на удержание катализатора в установках, например механическую прочность и плотность, необходимо улучшать, не ухудшая при этом другие качества катализатора, например его способность к регенерации. Возможно также, что некоторые свойства могут влиять и на состав продуктов, но подобная зависимость в большей степени, вероятно, определяется условиями приготовления, а не химическим составом катализатора.

Влияние предварительной гидроочистки газойля на активность и селективность цеолитсодержащих катализаторов крекинга. Значительное повышение выхода продуктов дает гидроочистка крекируемого сырья [59, 60]. При гидроочистке уменьшается содержание

Таблица 11-11

Влияние гидроочистки (ГО) на выходы продуктов крекинга при постоянном содержании кокса

(Равновесный катализатор AGZ-50, испытанный на пилотной установке при 500°C, катализатор/сырье = 4)

Состав и характеристика продуктов	Тихоокеанский газойль		
	без ГО	ГО при 50 атм	ГО при 130 атм
Общая конверсия, %	51,0	65,0	77,0
Водород, %	0,03	0,03	0,035
Газы C ₁ + C ₂ , %	1,7	1,7	1,8
Пропан-пропиленовая ^a фракция, об. %	6,0	8,0	10,1
Пропилен, об. %	4,8	6,1	7,4
Бутан-бутиленовая фракция, об. %	8,4	10,0	11,9
изо-C ₄ , об. %	4,8	5,9	7,0
Бензин (C ₅ +), об. %	36,0	52,5	63,5
Выход бензина/общая конверсия	0,70	0,80	0,82
Октановое число			
и. м. без ТЭС	90,8	91,3	91,2
и. м. с 3 мл ТЭС	96,2	98,2	97,4
м. м. без ТЭС	76,8	78,4	78,4
м. м. с 3 мл ТЭС	83,0	86,2	86,6
d _{15,5} ^{15,5} , г/см ³	0,781	0,778	0,774
Анилиновая точка, °C	33	29	23
Бромное число	85	42	28
Легкий газойль, об. %	29,0	22,0	16,5
d _{15,5} ^{15,5} , г/см ³	0,893	0,916	0,931
Анилиновая точка, °C	49	35	26
Остаток (т. кип. > 340°C)			
d _{15,5} ^{15,5} , г/см ³	0,937	0,972	1,007
Анилиновая точка, °C	77	63	56
Кокс, %	5,6	5,6	5,6

^a Выход в расчете на свежее сырье.

серы и азота в сырье, происходит гидрогенизация труднокрекируемых ароматических соединений, снижается количество продуктов уплотнения и металлов. В работе [60] было показано, что преимущества гидроочистки (повышение глубины крекинга, улучшение качества продуктов и снижение коксообразования) еще сильнее проявляется в том случае, когда вместо аморфных алюмосиликатных катализаторов применяются цеолитные катализаторы, и этот эффект растет по мере ужесточения гидроочистки.

В табл. 11-11 приведены данные испытаний на пилотной установке равновесного катализатора AGZ-50 Davison, который состоит из синтетического фожазита в редкоземельной форме и полусинтетической матрицы. В табл. 11-12 представлены свойства тихоокеанского газойля до и после гидроочистки. Данные по крекингу получены при постоянном содержании остаточного кокса. Обычно на нефтеперерабатывающих заводах в таких условиях проводят крекинг сырья, прошедшего гидроочистку. Иногда очищенное этим методом сырье перерабатывают в условиях постоянной жесткости, т. е. сохраняя неизменным соотношение катализатор / сырье / объемная скорость. В этом случае выход некоторых продуктов будет иным, чем при работе с постоянным содержанием кокса. Данные табл. 11-11, полученные при постоянном содержании остаточного кокса, показывают увеличение общей конверсии и выхода бензина при ужесточении гидроочистки. Как и можно было ожидать, с ростом глубины крекинга увеличивается выход легких (C_5) продуктов. Возможно, что именно в результате удаления серы повышается октановое число бензина как по моторному, так и по исследовательскому методу, а бензины становятся более приемистыми к ТЭС. Бензин обогащается легкими компонентами, ароматическими соединениями и обедняется олефинами. Из-за значительного роста выхода бензина падает выход легкого и тяжелого рециркулирующего газойля. Снижается также качество легкого и тяжелого газойлей в этих условиях, однако если процесс проводить при постоянной жесткости, то качество легкого газойля почти не меняется, особенно при малой длительности контакта.

В общем случае можно считать, что предварительная гидроочистка крекируемого газойля способствует увеличению производства бензина. Однако заметный уже сейчас положительный эффект гидроочистки станет еще более ощутимым по мере роста потребности в тяжелых нефтяных остатках и ужесточения норм на допустимое загрязнение воздуха окислами серы, которые попадают в атмосферу с отходящими газами нефтеперерабатывающих заводов.

Влияние примесей на выход и состав продуктов крекинга. Наиболее существенных изменений в составе и качестве продуктов крекинга можно добиться, меняя содержание цеолита в катализаторе, состав матрицы и проводя предварительную гидроочистку крекируемого сырья. Кроме того, синтез катализаторов необходимо проводить так, чтобы концентрация в них таких примесей, как окислы щелочных и

Таблица 11-12

Качество крекируемого сырья до и после гидроочистки

Характеристика сырья	Тихоокеанский газойль		
	Без ГО	ГО при 50 атм	ГО при 130 атм
$d_{15,5}^{15,5}$, г/см ³	0,916	0,899	0,889
Анилиновая точка, °С	68	73	78
Содержание азота, %	0,25	0,156	0,0334
Содержание серы, %	1,29	0,13	0,06
Полнота гидрогенизации многоядерных ароматических соединений		35	66
Фракционный состав при разгонке по методу ASTM	Температура (°С) при 760 мм рт. ст.		
н. к.	209	181	170
10%	291	277	277
30%	345	333	331
50%	387	371	372
70%	419	415	408
90%	460	470	460
к. к.	512	519	505
Характеризующий фактор сырья K	11,6	11,7	11,8

щелочноземельных элементов, переходные металлы и сульфаты, была минимальной. Эти примеси могут оказать очень сильное отрицательное влияние на активность и стабильность катализаторов. По сравнению с аморфными алюмосиликатами цеолитные крекирующие катализаторы обладают значительно большей устойчивостью к дезактивирующему действию примесей. В основном это связано с более высокой активностью и повышенной гидротермальной стабильностью цеолитсодержащих катализаторов. Обычно концентрацию примесей стараются свести к минимуму еще на стадии приготовления катализаторов. Однако в условиях крекинга дезактивирующее действие оказывают главным образом компоненты перерабатываемого сырья. При этом они либо практически постоянно меняют соотношение продуктов (переходные металлы и окислы щелочных элементов), либо временно отравляют активные центры (азот, сера, кокс). Воздействие примесей на распределение продуктов объясняется тем, что эти примеси способны играть роль катализаторов (переходные металлы на носителе), в результате чего активные центры временно отравляются, а стабильность структуры снижается. Снижение стабильности структуры обычно является следствием спекания катализаторов при высокотемпературной обработке в гидротермальных условиях,

которое обычно облегчается присутствием металлов щелочных элементов. Источником этим примесей могут быть вещества, используемые при получении катализаторов, перерабатываемое сырье, а также вода, которая может попасть на катализатор в случае утечки из штуцеров для ввода пара или из парового котла — утилизатора на установках крекинга в кипящем слое. Подобные примеси отравляют активные центры катализатора, а иногда образуют с катализатором эвтектические смеси, понижая его температуру спекания. Надо отметить, что загрязнение щелочными и щелочноземельными катионами наблюдается редко, и поэтому мы больше касаться этого вопроса не будем.

Металлы и кокс. В недавно опубликованной работе [61] приведены графики, которые показывают, как присутствие примесей переходных металлов в цеолитсодержащих катализаторах крекинга снижает выход бензина, обогащает продукты легкими газами и увеличивает интенсивность коксообразования. Различают четыре типа кокса [61, 62]: 1) каталитический кокс, образующийся на кислотных центрах катализатора, 2) кокс, попадающий на катализатор при выбросах углеводородов в регенератор, 3) кокс Конрадсона, отлагающийся из наиболее высококипящих компонентов сырья, и 4) примесный кокс, который формируется в результате реакций конденсации, катализируемых переходными металлами.

Влияние металлов, содержащихся в сырье каталитического крекинга, изучалось еще задолго до внедрения цеолитных катализаторов крекинга [63—65]. Исследование, недавно проведенное в компании ARCO, дает возможность проанализировать ранние работы и распространить сделанные в них выводы на цеолитные системы. В частности, уже давно установлено, что тяжелые металлы Ni, V и Fe, остающиеся в сырье после вакуумной дистилляции, далее в нормальных условиях крекинга отлагаются на поверхности катализатора. По активности в реакциях дегидрирования, которые приводят к обогащению газа водородом, никель примерно вчетверо более эффективен, чем ванадий. Железо менее активно в дегидрировании по сравнению с ванадием, но если оно входит в состав катализатора или накапливается на поверхности катализатора в виде магнитных окислов при абразивном износе стенок реактора, то развивается сильно экзотермическая реакция окисления CO в CO₂, что приводит к значительным перегревам катализатора в регенераторе. И хотя чередование циклов окисления-восстановления при крекинге и регенерации значительно снижает способность переходных металлов катализировать образование кокса и газа, влияние примесей зависит от скорости поступления свежих порций катализатора. В соответствии с данными компании ARCO возрастание концентрации тяжелых металлов от $1,8 \cdot 10^{-2}$ до $11,3 \cdot 10^{-2}\%$ приводит к снижению общей конверсии с 79,0 до 75,6 об.% и соответственно к падению выхода бензина. Опыты в условиях постоянной конверсии сырья, равной 70%, показали, что

при подобном увеличении загрязненности металлами содержание сухого газа возрастает от 5,8 до 6,6%, а кокса — от 2,4 до 3,1%.

Такое же неблагоприятное влияние на выход продуктов оказывает так называемый глубинный кокс, который отлагается на катализаторе в процессе крекинга и не удаляется при регенерации [49]. Глубинный кокс образуется в процессе крекинга из кокса четырех перечисленных выше типов. В настоящее время в промышленности стараются свести к минимуму содержание глубинного кокса с тем, чтобы уменьшить его отрицательное влияние на эффективность крекинга.

Сера и азот. Серу- и азотсодержащие органические соединения в тех или иных количествах всегда присутствуют во всех типах сырой нефти и, попадая на катализатор, дезактивируют его. В процессе крекинга содержание серы и азота в сырье снижается, причем глубина обессеривания и разложения азотистых оснований зависит от активности катализатора и от достигаемой степени переработки сырья [66]. Известно, что азотсодержащие, а в определенной степени и серусодержащие соединения могут хемосорбироваться и отравлять активные центры катализатора и временно снижать уровень первоначальной активности. Кроме того, изучение отравления катализаторов показало, что азот (0,3%), содержащийся во фракциях тихоокеанской нефти, насыщенных ароматическими и нафтеновыми углеводородами, способен уменьшать скорость выжигания кокса, т. е. регенерируемость катализаторов двух различных типов. На тех же катализаторах было обнаружено снижение скорости выгорания кокса при крекинге *n*-гексадекана, содержащего 0,6% азота в виде хинолина. Скорость выгорания кокса однако не изменилась, если в сырье присутствовало 1,8% серы в виде бензотиофена.

По сравнению с другими примесями сера и азот меньше влияют на состав продуктов крекинга, но сильнее загрязняют атмосферу, поскольку любое азот- и серусодержащее соединение, адсорбированное на катализаторе, попадает затем в регенератор, где разлагается до окислов серы и азота, которые выносятся в воздух. В процессе крекинга обессериванию подвергаются до 50% серусодержащих соединений и распределение серы в продуктах крекинга определяется главным образом типом сырья [66]. В этой же работе показано, что в зависимости от общей конверсии примерно половина серусодержащих соединений разлагается с образованием сероводорода, а среди непрореагировавших компонентов серы большая часть попадает в рециркулирующий газойль. Небольшое количество серы обнаружено в бензине и среди продуктов коксообразования. Наиболее опасно отложение серы вместе с коксом на катализаторе, так как при регенерации катализатора сера превращается в SO₂.

Влияние типов сырья на выход продуктов. Для того чтобы заранее предвидеть, каким образом тот или иной вид сырья влияет на выходы и качество продуктов каталитического крекинга, был разработан ряд

методов характеристики сырья. Наиболее важными среди них являются расчеты характеризующего фактора K , дизельного индекса (DI) а также инструментальный метод разделения и идентификации, предельный сравнительно недавно Уатсона [67].

Характеризующий фактор K и дизельный индекс (DI) рассчитывают по следующим формулам:

$$K = \frac{1,216 \sqrt[3]{T}}{d},$$

$$DI = \frac{\text{Анилиновая точка } (^{\circ}\text{F}) \cdot ^{\circ}\text{API}}{100}$$

где T — средняя температура кипения газойля.

Методы расчета этих величин подробно описаны в указанных выше работах.

Значение характеризующего фактора K в большинстве случаев меняется в пределах от 10,5 (ароматизированное сырье) до 13,0 (сильно парафинистые фракции). Этот коэффициент непосредственно связан с коксуемостью сырья. Поскольку эффективность установок, как правило, лимитируется условиями регенерации катализатора, использование сырья с высокими значениями фактора K (высокое содержание парафинов и низкое — кокса) дает возможность поднять общую конверсию и выход бензина. Подобным же образом к росту выхода бензина приводит и изменение основных компонентов сырья: переход от бициклических ароматических углеводородов к нормальным парафинам и изопарафинам, а затем к нафтенам [69]. Правда, при изменении типа сырья основное влияние на состав продуктов оказывает природа образующегося кокса, т. е. отлагается ли на поверхности катализатора каталитический, регенераторный, примесный кокс или кокс Конрадсона.

Промышленное применение цеолитных катализаторов крекинга в кипящем слое

В настоящее время каталитический крекинг в кипящем слое бурно развивается и совершенствуется. Этому в значительной мере способствуют следующие четыре причины:

- 1) открытие явления катализа на цеолитах,
- 2) усиление контроля за загрязнением воздуха,
- 3) коренное изменение технологических схем,
- 4) проектируемый переход на высокооктановый неэтилированный бензин.

Промышленное применение цеолитных катализаторов. В начальный период внедрения цеолитных катализаторов в переработку нефти основные показатели эффективности их использования получали в процессе промышленных испытаний. Часто результаты таких испытаний существенно отличались от данных, полученных на лабора-

торных или заводских пилотных установках. Наиболее удовлетворительные данные по крекингу на цеолитных катализаторах были получены при малой длительности контакта катализатора и сырья в реакционной зоне, хорошей регенерируемости закоксованных катализаторов и использовании легкого парафинистого сырья. Очевидно, эффективность этих процессов определяется условиями диффузии молекул в порах катализатора, которая происходит при отложении и выжигании кокса [70]. Влияние качества сырья и условий крекинга на эффективность использования цеолитсодержащих катализаторов демонстрируют рис. 11-21 и 11-22. Стрелки на рисунках показывают переход от неблагоприятных для использования цеолитов условий крекинга к благоприятным, а цифры в середине стрелок обозначают пороговые величины. Опыт промышленных испытаний показал несколько примеров, когда полученные данные не укладывались в эти упрощенные закономерности, но и их можно было объяснить при более внимательном изучении качества сырья. В недавно опубликованной статье дан количественный анализ влияния глубинного кокса на активность и селективность цеолитсодержащих катализаторов [49].

Основные факторы, влияющие на характеристики цеолитных катализаторов, были выявлены уже к 1965 г. Вслед за этим начался продолжающийся и в настоящее время период реконструкции установок крекинга с целью оптимизации процессов с участием цеолитных катализаторов. Основные усовершенствования проводились в следующих направлениях:

1. Изменение конструкции регенератора с целью повышения эффективности выжигания кокса.
 - а) Улучшение режима перемешивания за счет установки колец и решеток для подачи воздуха;
 - б) Увеличение соотношения высоты и диаметра кипящего слоя, которое обычно достигается сокращением полезного диаметра путем установки каркаса.
 - в) Повышение температуры в регенераторе за счет повсеместного использования новых сплавов для изготовления циклонов, а также применения батарейных циклонов. Сейчас обычными стали температуры порядка 680°C , а в некоторых установках температура в плотном кипящем слое достигает 730°C .
2. Изменение конструкции реактора с целью сокращения длительности контакта катализатора с сырьем.
 - а) Отказ от проведения крекинга в реакторах с плотной фазой кипящего слоя катализатора. В установках, где режим плотной фазы сохраняется, высоту слоя уменьшают, оборудуя внешнюю отпарную секцию, а объем слоя сокращают, укладывая наполнители из железобетона или сооружая каркасы (для снижения полезного диаметра реактора).
 - б) В некоторых установках транспортную линию, по которой происходит подача сырья, удлиняют, вводя в корпус реактора

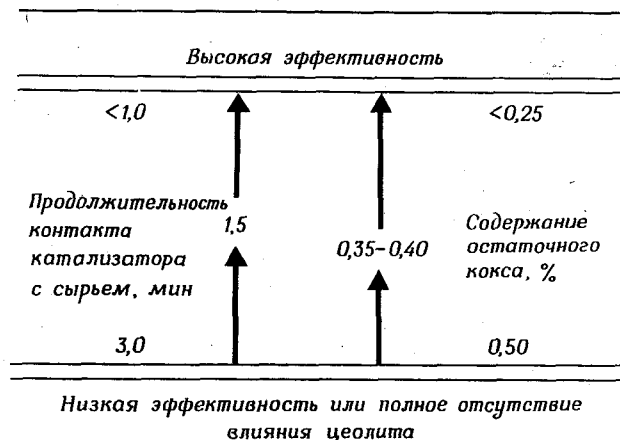


Рис. 11-21. Влияние параметров процесса на эффективность использования цеолитных катализаторов.

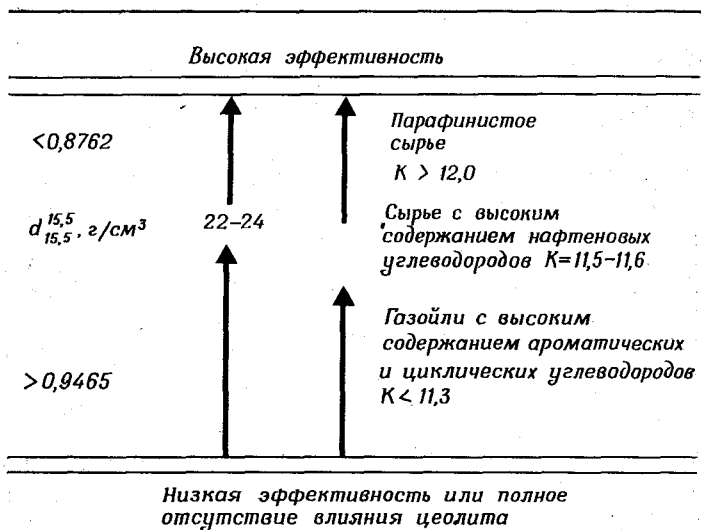


Рис. 11-22. Влияние качества сырья на эффективность использования цеолитных катализаторов.

до высоты нижних выступов пылеулавливающие циклоны, т. е. по существу превращают в прямоточный лифт-реактор. В результате крекинг проходит не в плотном кипящем слое, а в транспортной линии; пространство между стенками реактора и подъемника в зависимости от конкретной конструкции часто используют в качестве дополнительной отпарной секции.

3. Раздельный крекинг свежего сырья и рециркулята. Конструирование подобных установок дает возможность использовать преимущество проведения крекинга в двух независимых транспортных линиях: линии подачи сырья и рециркулята. Благодаря этому каждый поток перерабатывают при различной длительности контакта, а иногда и при различных температурах в соответствии с оптимальными условиями процесса. Обычно свежее сырье крекируют в лифт-реакторе при низких температурах, например $475-490^\circ\text{C}$, и малой длительности контакта. Поток рециркулята подвергают крекингу при более высоких ($500-510^\circ\text{C}$) температурах, причем процесс проходит как в транспортной линии, так и в плотном кипящем слое реактора. В результате резко увеличивается жесткость, что важно для переработки труднокрекируемых ароматизированных фракций. Рассмотренные особенности процесса легли в основу разработок установок Kellogg's Orthoflow Co. и новых технологических схем фирмы Техасо.

Раздельный крекинг свежего сырья и рециркулята использовали еще до внедрения в практику цеолитов [71], но уже первые испытания цеолитных катализаторов крекинга, причем таких, которые с точки зрения сегодняшнего дня обладают низкой или средней активностью, показали, что катализаторы этого типа резко повышают эффективность процесса. Современные цеолитсодержащие катализаторы настолько активны, что они резко снижают выходы газойля, поступающего на циркуляцию, и уже не могут обеспечить нормальную работу системы рециркуляции. Поэтому на тех установках, где существуют две транспортные линии для раздельного крекинга сырья и рециркулята, свежее сырье приходится делить на два потока, и в ту линию, через которую раньше подавали рециркулят, подавать сырье с небольшой добавкой тяжелого рециркулирующего газойля.

Контроль за загрязнением воздуха. Борьбе с загрязнением воздуха катализаторной пылью, улетающей из установок крекинга, всегда придавалось большое значение. В результате в конце 40-х годов были созданы микросферические катализаторы, получаемые распылительной сушкой. Благодаря изменению размеров катализатора выброс пыли с дымовыми газами сократился вдвое. Более поздние усовершенствования связаны с внедрением многоступенчатых циклонов, модернизацией циклонных сепараторов и установкой коттрелей-осадителей. Необходимость уменьшения выбросов в этот период была продиктована главным образом экономическими соображениями: цены на свежие катализаторы были высокими (200-350 долл. за тонну) и выгоднее было снизить потери, а затем продавать равно-

весный катализатор, поскольку стоимость последнего (50–100 долл за тонну) была также велика. Замена аморфных алюмосиликатов на цеолитсодержащие системы еще больше повысила стоимость катализаторов, поэтому экономический фактор еще долго оставался основным стимулом в борьбе с потерями катализаторной пыли.

Однако в последние годы усилился контроль за чистотой воздуха и были введены более строгие нормы на допустимое содержание вредных примесей в отходящих газах, что вынудило многих руководителей нефтеперерабатывающих заводов пойти на крупные затраты с единственной целью — снизить уровень выброса пыли и получить возможность продолжать работу. Это привело к интенсивным поискам более плотных, более устойчивых к истиранию катализаторов и к разработке новых методов улавливания пылевидных частиц. Уже сейчас ясно, что только улучшение технологии приготовления катализаторов не может решить проблему загрязнения и необходимо вести разработку эффективных способов улавливания пыли, однако увеличение плотности и устойчивости к истиранию катализаторов помогло бы в ближайшие 2–5 лет уменьшить загрязнение воздуха. В будущем может оказаться необходимым полностью улавливать катализаторную пыль, а это потребует и разработки катализаторов с лучшими физическими свойствами и создания нового оборудования для улавливания пыли. Выполнение таких требований — задача особенно трудная, если используемые катализаторы содержат большой процент цеолитов.

Другая важная проблема — борьба с выбросами дымовых газов из крекинговых установок. Нормы уровня загрязненности дымовых газов установлены для всего нефтеперерабатывающего комплекса в целом, однако известно, что основная масса выбросов приходится на установки каталитического крекинга в кипящем слое (ККС), поэтому проектирование новых установок ККС ведется с учетом необходимости почти полного улавливания SO_2 , SO_3 , NO_x и CO . Удаление окислов серы, возможно, потребует более широкого применения гидроочистки сырья или очистки топочных газов. В настоящее время превращение CO в CO_2 проводят в специальных конверторах. В новых моделях регенераторов ККС, которые выпускаются несколькими фирмами, предусматривается регулируемое дожигание при $760^\circ C$ 98% CO . По данным Amoco Oil, в этих условиях концентрация окислов азота в выбросах останется примерно постоянной ($0,5$ – $1,5 \cdot 10^{-3}\%$). Надо отметить, что при использовании конверторов CO содержание окислов азота значительно выше и достигает $4,0$ – $4,5 \cdot 10^{-3}\%$ [72].

Коренное изменение технологических схем. До внедрения цеолитных катализаторов крекинг в кипящем слое считался уже полностью отработанным процессом, не требующим дальнейшего усовершенствования или новых исследовательских разработок. Реконструировались, как правило, лишь отдельные узлы установок. Однако внедрение

цеолитных катализаторов принесло наибольший экономический эффект тем предприятиям, где значительное влияние уделяли исследовательской работе и реализации результатов исследований. Большинство крупных нефтеперерабатывающих предприятий предприняли обширные каталитические исследования. После того как научные основы использования цеолитов в каталитическом крекинге были разработаны, наибольшее внимание стали уделять усовершенствованию технологии процесса. Результаты промышленных испытаний, которые совпадали с данными, полученными на заводских пилотных установках, подтверждали правильность предложенных вариантов новых технологических схем. Успешная реализация своих разработок во многих фирмах послужила основой для выпуска лицензий на собственные проекты; благоприятным фактом было также то, что на начальном этапе развития процесса крекинга в кипящем слое число соответствующих патентов было очень невелико. В настоящее время уже многие нефтеперерабатывающие предприятия открыто конкурируют друг с другом и с фирмами, занимающимися разработкой технологических схем и процессов, за передачу лицензий на новые проекты установок каталитического крекинга в кипящем слое.

Неэтилированный бензин. Наметившаяся в США тенденция к отказу от использования этилированного бензина уже привела к некоторым изменениям в установках каталитического крекинга. Если впредь потребуется выпускать исключительно чистый, не содержащий добавок ТЭС бензин, на многих установках придется повысить октановые исследовательские характеристики бензина. Внедрение в практику лифт-реакторов значительно облегчило эту задачу, так как температуру крекинга удалось повысить примерно на $50^\circ C$ по сравнению с температурой крекинга в кипящем слое и одновременно увеличилась селективность процесса. В результате октановое число неэтилированного бензина, определяемое по исследовательскому методу, возросло на 1,5–3 пункта, а моторные характеристики практически остались без изменения. И хотя для некоторых видов сырья октановые числа, определенные исследовательским методом, возросли относительно мало, даже такое увеличение позволяет использовать бензин каталитического крекинга без дальнейшей переработки в качестве неэтилированного моторного топлива. Таким образом, несмотря на возрастание различий между показателями исследовательского и моторного метода, улучшение антидетонационных свойств бензина является большим шагом вперед.

Новые установки для каталитического крекинга в кипящем слое. Компания *Texasco* [73, 74], одна из первых нефтеперерабатывающих компаний, продала лицензию (через свою дочернюю компанию *Texasco Development Corp.*) на установку, конструкция которой предусматривала наиболее полное использование возможностей цеолитсодержащих катализаторов. После успешного внедрения разработок собственной установки *Convent La.* в 1967 г. компания продала много лицензий в

ряд других стран. Принципиальная схема установки компании Техасо показана на рис. 11-23. Ее отличительной особенностью является проведение раздельного крекинга (свежее сырье крекируется в лифт-реакторе, а рециркулирующий газойль сначала в отдельном лифт-реакторе, а затем в реакторе с кипящим слоем). Кроме того, в установке

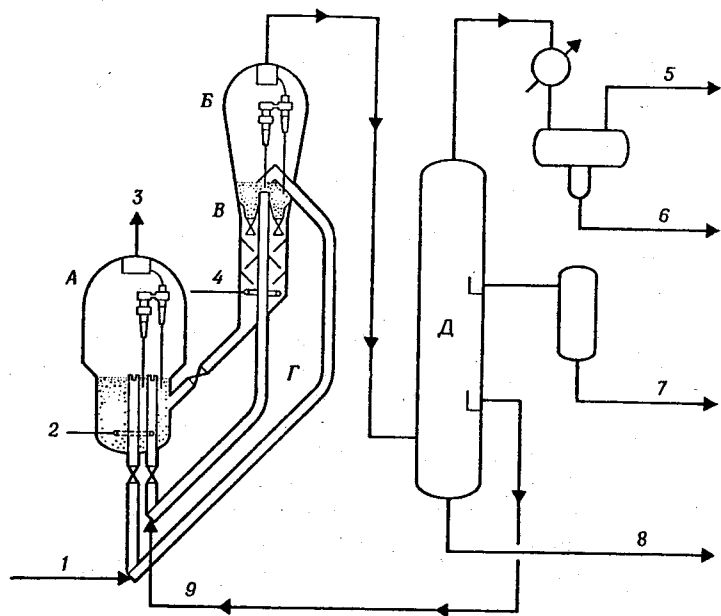


Рис. 11-23. Принципиальная схема установки каталитического крекинга компании Техасо [74].

А — регенератор; Б — реактор; В — отпарная секция; Г — лифт-реакторы; Д — ректификационная колонна. 1 — сырье; 2 — воздух; 3 — дымовые газы; 4 — водяной пар; 5 — газ на компрессию; 6 — нестабильный бензин; 7 — легкий газойль; 8 — тяжелый газойль; 9 — рециркулирующий газойль.

усовершенствованы конструкции отпарной секции и регенератора. Все узлы установки рассчитаны на ЭВМ с помощью специальных программ, разработанных в компании Техасо.

Компания Esso [74, 75] (Esso Research and Engineering Co.) уже давно продает лицензию на установки каталитического крекинга, а в последнее время эта компания специализируется на разработке установок для использования цеолитсодержащих катализаторов. Она выпустила в продажу полный комплект оборудования для установки «Флексикрекинг». Для выбора оптимального конструктивного решения информация о конкретных параметрах процесса обрабатывается на ЭВМ. К такого рода параметрам относятся характеристики сырья, предполагаемый выход продуктов, особенности конструкции реактора и регенератора, специфические особенности эксплуатации,

учет техники безопасности и уровня загрязненности выбросов в атмосферу. Принципиальные схемы установок компании Esso показаны на рис. 11-24. На одной из схем приведен вариант так называемой модели IV установки каталитического крекинга с параллельным расположением реактора и регенератора с бесклапанным пневмо-

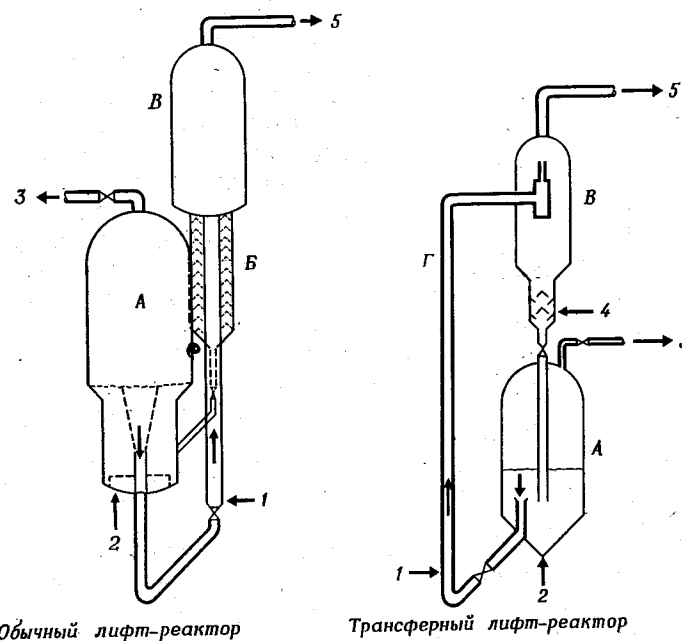


Рис. 11-24. Конструкции реакторов «Флексикрекер» на установках каталитического крекинга компании Esso [75].

А — регенератор; Б — лифт-реактор; В — циклонный сепаратор с отпарной зоной; Г — лифт-реактор. 1 — сырье; 2 — воздух; 3 — дымовые газы; 4 — водяной пар; 5 — продукты.

транспортом, а на другой схеме показан трансферный лифт-реактор в установке с соосным расположением регенератора и реактора.

Компания Gulf Research and Development Co. [76] относительно недавно также начала продавать лицензии на технологические схемы и комплекты заводского оборудования для крекинга в кипящем слое. Новые установки, построенные в Эллайенсе и Эдмонтоне (Канада) и введенные в действие в 1971 г., сконструированы с учетом особенностей современных лифт-реакторов, хотя и отличаются от принятых схем тем, что сырье вводится в подъемник через серию распылителей. Основные особенности этих установок показаны на рис. 11-25. На установке, действующей в Эллайенсе, рециркулят и сырье подают по двум разным линиям через отдельные серии распылителей. Нали-

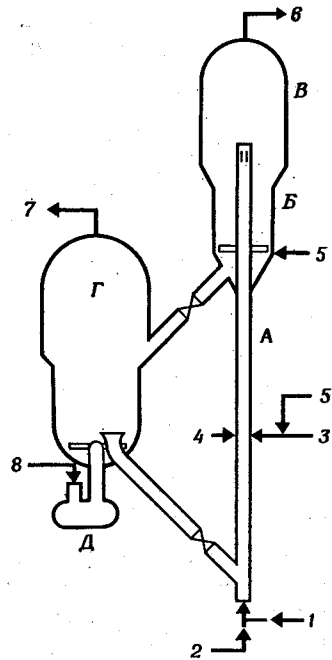


Рис. 11-25. Принципиальная схема установки каталитического крекинга компании Gulf [75].

А — лифт-реактор; Б — отпарная секция; В — сепаратор; Г — регенератор; Д — топка для нагревания воздуха. 1 — нижний ввод сырья; 2 — пар для распыления; 3 — верхний ввод сырья; 4 — рециркулят; 5 — водяной пар; 6 — продукты; 7 — дымовые газы; 8 — подача воздуха в топку.

до 0,05%. Крекинг проводится в транспортной линии, установка включает секцию со ступенчатой продувкой паром; расходы катализатора невелики [79]. По данным компании, новая схема регенерации позволяет удалить 98% CO из отходящих газов. Эта схема была использована при проектировании 11 установок с общей пропускной мощностью 60 000 т сырья в день, которые в настоящее время введены в эксплуатацию в дочерней компании American Oil. Схема этого процесса изображена на рис. 11-26 [80].

Хотя конструктивные и технологические особенности такой системы регенерации пока засекречены, можно предположить, что удаление 98% CO из отходящих газов достигается тем, что, помимо обычной регенерации, проводят регулируемое дожигание CO в CO₂. Это означает, что на определенной стадии рабочие температуры превышают 760–800°С, т. е. такие температуры, при которых обычно

регенерируют катализатор. Как показывает рис. 11-26 и как говорится в патенте США, выданном компании Standart Oil [81], в регенераторе поддерживается противоточный режим. Введение новой системы регенерации цеолитсодержащих катализаторов, по данным компании, снижает выход кокса на 25%, и в результате этого увеличивается содержание целевых продуктов [82].

Компания Standart Oil Co. (шт. Индиана, США). Хотя эта компания много лет занимается разработкой новых установок и их модификацией, к продаже лицензий на проекты полностью укомплектованной промышленной установки она приступила совсем недавно. В разработанной этой компанией схеме процесс крекинга «Ультракрат» предусматривается новый вариант регенерации, позволяющий уменьшить содержание остаточного кокса менее чем

регенерируют катализатор. Как показывает рис. 11-26 и как говорится в патенте США, выданном компании Standart Oil [81], в регенераторе поддерживается противоточный режим. Введение новой системы регенерации цеолитсодержащих катализаторов, по данным компании, снижает выход кокса на 25%, и в результате этого увеличивается содержание целевых продуктов [82].

Компания Universal Oil Products (UOP) начиная с 1943 г. является одной из ведущих компаний по разработке процессов каталитического крекинга для нефтеперерабатывающей промышленности. Предложенный ею первый вариант вертикального реакторно-регенераторного блока для установок с небольшой пропускной мощностью (около 3000 т сырья в день) был разработан и внедрен в 1947 г. Его главная особенность — длинный вертикальный подъемник, в котором сырье смешивается с катализатором и по которому подается под кипящий слой реактора (рис. 11-27). Однако уже в конце 50-х и начале 60-х годов работами этой компании было обнаружено, что наибольшая глубина и лучшая селективность крекинга достигается не в кипящем слое реактора, а в транспортной линии [83]. Преимущества нового варианта были впоследствии учтены при создании одной из крупнейших установок компании. Небольшое усовершенствование позволило снизить высоту кипящего слоя и тем самым полностью перевести заводские установки на режим крекинга в прямоточном лифт-реакторе.

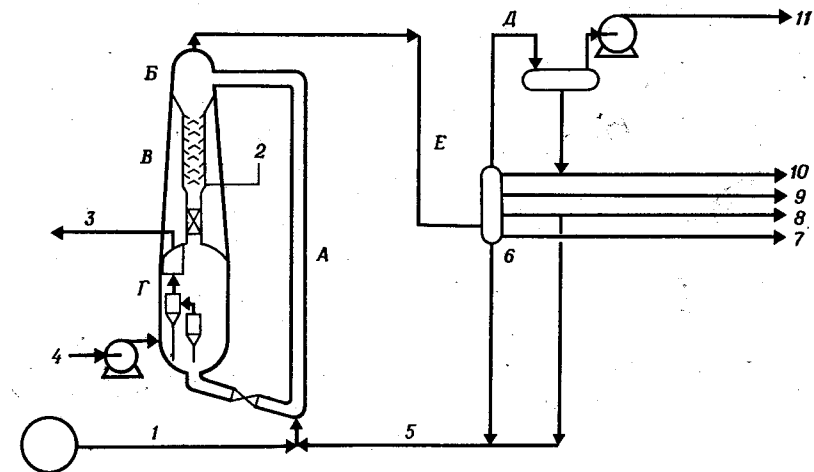


Рис. 11-26. Принципиальная схема установки каталитического крекинга «Ультракрат» компании Амосо [80].

А — лифт-реактор; Б — разделительная зона; В — отпарная зона; Г — регенератор; Д — сепаратор; Е — ректификационная колонна. 1 — сырье; 2 — водяной пар; 3 — дымовые газы; 4 — воздух; 5 — рециркулят; 6 — шлам; 7 — декантированный остаток; 8 — тяжелый газойль; 9 — легкий газойль; 10 — нестабильный бензин; 11 — жирный газ.

Именно на этих установках удалось получить первые обнадеживающие результаты по крекингу на цеолитных катализаторах.

В настоящее время компании UOP в широких масштабах реконструирует свои установки с вертикальным реакторным блоком, размещенные в США. Главная цель реконструкции — увеличение длины лифт-реактора (рис. 11-28); кроме того, изменениям подвергались некоторые параметры и конструкция узла вывода катализатора под распределительную решетку. Как и другие компании, UOP также имеет установки со спрямленным вертикальным лифт-реактором (см. рис. 11-29); часть из них находится в стадии проектирования, некоторые разрабатываются, а другие уже сданы в эксплуатацию [84].

В компании проводятся испытания высокотемпературной (760°С) системы регенерации, однако детально эта система пока не описана.

Компания M. W. Kellogg Co., как и UOP, уже давно является одним из основных проектировщиков установок каталитического крекинга;

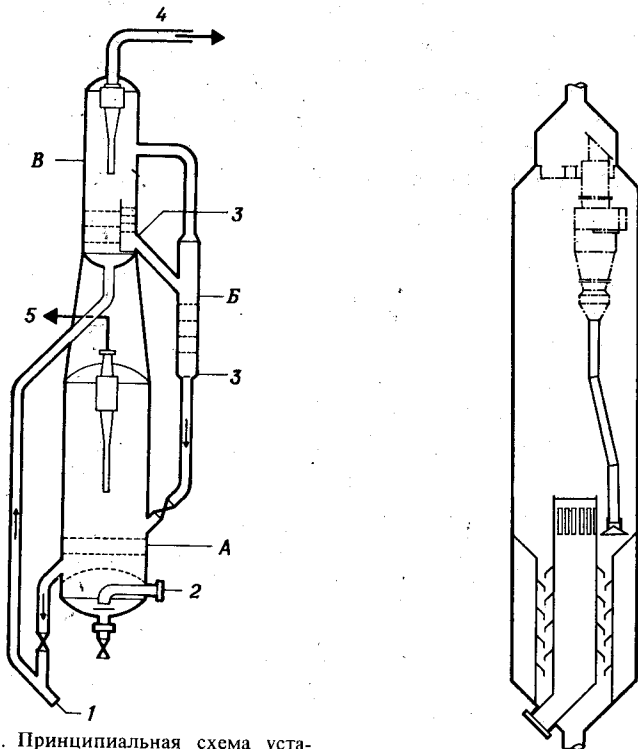


Рис. 11-27. Принципиальная схема установки каталитического крекинга с вертикальным реакторно-регенераторным блоком компании UOP.

А — регенератор; Б — отпарная секция; В — реактор. 1 — сырье; 2 — воздух; 3 — водяной пар; 4 — продукты на разделении; 5 — дымовые газы.

Рис. 11-28. Принципиальная схема модернизированного в 60-е годы реактора установки каталитического крекинга компании UOP [83].

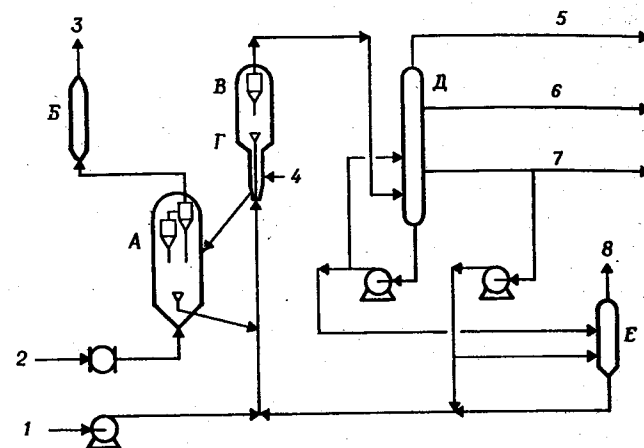


Рис. 11-29. Установка каталитического крекинга со спрямленным лифт-реактором компании UOP [84].

А — регенератор; Б — буферная камера; В — реактор; Г — отпарная секция; Д — ректификационная колонна; Е — отстойник для отделения шлама. 1 — сырье; 2 — воздух; 3 — газы регенерации в котел-утилизатор СО; 4 — водяной пар; 5 — жирный газ на компрессорную установку; 6 — легкий газойль; 7 — тяжелый газойль; 8 — осветленный остаток.

по ее проектам, начиная с 1942 г., построено 86 установок крекинга в кипящем слое. Большинство первых установок отличалось тем, что в них крекинг проводился в плотном кипящем слое, однако еще задолго до появления цеолитов стало ясно, что перенесение реакционной зоны в транспортную линию дает значительный эффект. Поэтому уже в 1961 г. здесь проводились работы по усовершенствованию существующих установок по принципу прямоточного реактора [85]. Параллельно проводились и другие изменения, направленные в конечном счете на сокращение длительности контакта катализатора и сырья. Так, например, для уменьшения объема кипящего слоя в реакторе использовались следующие приемы: установка болванок или заполнителей из бетонных элементов, устройство щелей для отпарных колодцев в более низком положении или установка кожухов с целью уменьшения диаметра реакционной зоны. Постепенно все старые установки были поэтапно реконструированы и переведены на работу с цеолитсодержащими катализаторами.

После того как была доказана целесообразность применения прямоточного реактора с сокращенным временем контакта, компания опубликовала проект модернизации действующих установок типа «Ортофлю Б», в которой использовался реактор с переменным направлением потока (рис. 11-30) [86]. В этой разработке процесс крекинга осуществляется не в плотном слое псевдоожиженного катализатора, а в П-образной транспортной линии. По данным компании, длительность контакта не превышает 1,5 с, поэтому цеолитные катализаторы должны быть очень активными.

В новой разработке компании транспортная линия такого типа введена в установку с вертикальным реакторно-регенераторным блоком (рис. 11-31) [87]. Эта установка отличается от всех других тем, что поток катализатора подается вверх по вертикальной трубе, после чего меняет направление и поступает непосредственно в отпарную секцию. Двухступенчатая регенерация дает возможность снизить содержание остаточного кокса до 0,05—0,1% [88]. По проектам компании Kellogg построено большое число установок упрощенной конструкции различной мощности. Во многих из них используется принцип прямооточного лифт-реактора, причем в ряде случаев крекинг сырья и

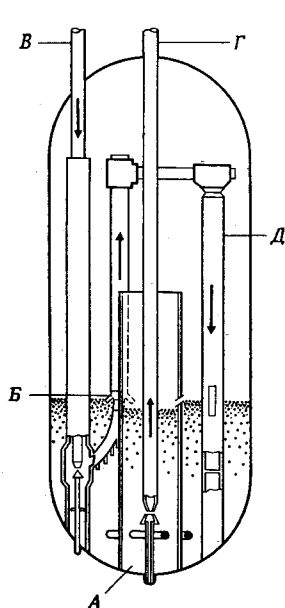


Рис. 11-30. Конструкция реактора на установке каталитического крекинга типа «Ортофлю» компании Kellogg [86].

А — отпарная секция; Б — ввод сырья; В — стояк для регенерированного катализатора; Г — подъемник закоксованного катализатора; Д — лифт-реактор.

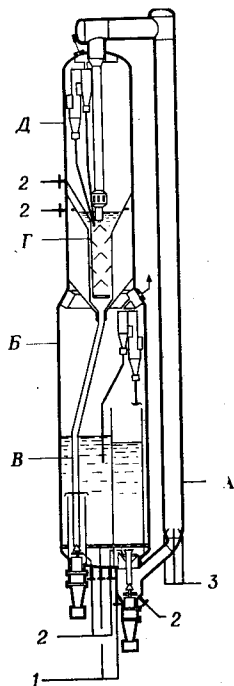


Рис. 11-31. Новая схема установки каталитического крекинга компании Kellogg [87].

А — лифт-реактор; Б — двухступенчатый регенератор; В — катализаторопровод; Г — отпарная секция; Д — разделительная секция. 1 — воздух; 2 — водяной пар; 3 — сырье.

рециркулята проводят отдельно. Недавно совместно с Phillips Petroleum Co. компания Kellogg разработала процесс каталитического крекинга таких тяжелых фракций, как мазут [89].

Изменение рабочих давлений в новых установках каталитического

Таблица 11-13

Давление в конверторе и конструктивные особенности аппаратов [90]

Положительное влияние повышенного давления	Отрицательное влияние повышенного давления
<ol style="list-style-type: none"> 1. Улучшение кинетики регенерации, приводящее к снижению нагрузок на сечение регенератора 2. Снижение давления паров в ректификационной колонне 3. Понижение мощности компрессорных установок 4. Увеличение эффективности циклонов из-за возрастания допустимых перепадов давления 5. Увеличение эффективности систем утилизации энергии 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Ухудшение селективности процесса крекинга 2. Повышение мощности воздуходувок 3. Увеличение выброса инертных компонентов в реактор и систему улавливателей 4. Повышение перепада давления на клапанах 5. Возрастание уноса катализатора при неизменной скорости

крекинга в кипящем слое. В некоторых новых схемах крекинга в кипящем слое для ускорения процесса регенерации и улучшения эффективности работы циклонов давление в регенераторе увеличивают до 2—3 атм. Однако повышение давления в регенераторе должно сопровождаться соответствующим увеличением давления в реакторе и ректификационной колонне. В работе [90] перечисляются (табл. 11-13) положительные и отрицательные следствия увеличения давления. Анализ этих факторов в конечном счете указывает на целесообразность применения повышенных давлений в современных установках каталитического крекинга.

Подготовка сырья. В последние годы оживленно обсуждается вопрос об экономической целесообразности глубокой гидроочистки сырья каталитического крекинга. Наиболее ощутимую пользу такая очистка сырья могла бы принести в тех случаях: 1) когда требуется повысить производительность установки, но этому препятствует отложение кокса, а иногда и примеси металлов; 2) когда необходимо увеличить выход бензина при переработке ароматизированных фракций или рециркулята. Однако использование новых крекирующих установок с лифт-реакторами несколько замедлило первоначально бурное внедрение гидроочистки, поскольку в этих установках выход бензина повышается, снижается содержание кокса, увеличивается устойчивость к примесям металлов и улучшается разложение ароматизированных фракций. Это не означает, конечно, что в будущем вообще откажутся от установок для гидроочистки. По-видимому, в ближайшие годы нефтеперерабатывающие компании попытаются использовать возможности повышения качества продуктов за счет

внедрения новых установок каталитического крекинга. И лишь когда возможности этих установок будут исчерпаны, вновь станет вопрос о целесообразности гидроочистки сырья. Кроме того, на многих нефтеперерабатывающих заводах все-таки придется проводить гидроочистку, хотя бы для того, чтобы содержание азота и серы в отходящих газах соответствовало бы норме.

Эксплуатационные качества новых промышленных установок. Сразу же вслед за внедрением цеолитных катализаторов многие установки стали подвергать поэтапной реконструкции с целью полного переноса разложения сырья в транспортную линию и улучшения регенерации. Ответить на вопрос, каких изменений в соотношении продуктов можно ожидать после перехода на ту или иную новую систему крекинга, мы пока не можем, поскольку в каждом конкретном случае необходимо оценить эффективность ранее действующих установок. Однако некоторые основные изменения все же предвидеть можно, о чем и говорят опубликованные данные.

Кокс. При постоянной глубине превращения сырья содержание кокса снижается до 25—50% (в зависимости от конкретных особенностей процесса) под влиянием ряда благоприятных факторов. Так, например, снижению интенсивности коксообразования способствуют: а) взаимодействие катализатора и сырья не в противотоке, а в прямотоке; б) высокие рабочие температуры в реакторе; в) повышенный выход целевых продуктов и пониженный выход кокса на цеолитсодержащих катализаторах, связанные с уменьшением содержания остаточного кокса (часто в результате более эффективной регенерации), а в ряде случаев — с использованием более активных катализаторов; г) сокращение длительности контакта сырья с катализатором; д) снижение кратности циркуляции катализатора (уменьшение соотношения К/С) в новых установках, где используется высокотемпературная регенерация.

Увеличение интенсивности коксообразования наблюдалось только в тех установках, где дополнительный приток тепла в регенератор нельзя было обеспечить за счет лучшего предварительного подогрева сырья или повышения температуры регенерации и поэтому пришлось пойти на увеличение кратности циркуляции катализатора. Однако даже в этих случаях неблагоприятное влияние высокого соотношения катализатор/сырье в определенной степени компенсируется снижением содержания кокса на частицах дезактивированного катализатора, вызванным сокращением времени пребывания катализатора в реакционной зоне при увеличении кратности циркуляции.

Повышение выхода бензина. Согласно опубликованным данным, использование новых вариантов установок дает возможность, не меняя общую конверсию, повысить выход бензина C_5 с температурой конца кипения $220^\circ C$ на 5 об.% в расчете на свежее сырье. Если же глубина переработки сырья увеличивается, выход бензина

возрастает на 10 об.%. Такой рост выхода бензина обусловлен двумя факторами: 1) в условиях прямоточного режима реакции снижается выход продуктов чрезмерно глубокого крекинга бензиновой фракции; 2) селективность крекинга в отношении образования бензина улучшается в результате сокращения длительности контакта сырья и катализатора, а также в результате увеличения стабильности цеолитсодержащих катализаторов к коксу.

Повышение выхода олефинов. Увеличение температуры в реакторе и сокращение длительности контакта сырья и катализатора оказывается достаточным для увеличения выхода олефинов во всех фракциях, но особенно повышается выход олефинов фракции C_3-C_5 . Модернизация транспортной линии привела к тому, что содержание олефинов фракции C_3-C_4 возросло на 4 об.%. Однако применение более активных цеолитсодержащих катализаторов приводит к снижению выхода легких олефинов и соответственно к повышению выхода бензина.

Снижение выхода насыщенных углеводородов. Увеличение выхода низкомолекулярных олефинов сопровождается падением выходов *n*-парафинов. Кроме того, сокращение времени пребывания катализатора в реакционной зоне также снижает выход легких изомеров, особенно изобутанов. В тот период, когда цеолитные катализаторы только начали использоваться, выход изобутанов был достаточным, но при переводе установок на режим прямоточного лифт-реактора соотношение фракции *изо*-парафинов C_4 и олефинов $C_3 + C_4$ сдвинулось в сторону образования ненасыщенных углеводородов, и в настоящее время дефицит изобутанов продолжает расти. Возможно, что внедрение более активных цеолитных катализаторов поможет восстановить оптимальное соотношение между изобутанами и олефинами C_3-C_4 , необходимое для использования этой фракции в качестве сырья для алкилирования.

Рост октанового числа бензина по исследовательскому методу. Повышенный выход олефинов также способствует росту октанового числа (по исследовательскому методу) чистого, неэтилированного бензина. Использование лифт-реакторов почти везде подняло октановое число на 2—3 пункта. Конечно, при этом снизилась приемистость к ТЭС и реальное увеличение октанового числа бензина с добавкой 3 см^3 ТЭС составило всего 0,3 пункта. Моторные октановые характеристики для чистого бензина не изменились, а для бензина с 3 см^3 ТЭС они уменьшились на 0,5 пункта. Перевод установок на более активные цеолитные катализаторы может резко улучшить эти показатели.

В настоящее время, как правило, стараются повысить в первую очередь показатели моторного, а не исследовательского метода. Однако для большинства нефтеперерабатывающих заводов повышение октанового числа по исследовательскому методу на 2—3 пункта довольно выгодно, особенно если этот выигрыш сопровождается значительным ростом выхода фракции олефинов C_3-C_4 , алкилированием

которых можно получить чистый, неэтилированный бензин с октановым числом 95 по моторному методу.

Рециркулирующий газойль. Ни выходы, ни крекируемость или качество рециркулирующего газойля не подвергались значительным изменениям при переработке сырья на современных установках. Однако там, где перенесение крекинга в транспортную линию и переход на более высокие температуры реактора существенно увеличили глубину конверсии сырья, соответственно упал и выход газойля, одновременно уменьшилась его плотность и возросло содержание в нем ароматических соединений. Правда, надо отметить, что сокращение времени пребывания сырья в реакционной зоне способствует более легкой деструкции компонентов легкого газойля по сравнению с соединениями тяжелого газойля [91].

Устойчивость к примесям металлов. Как только цеолитные катализаторы начали применять в промышленности, сразу же выяснилось, что они проявляют значительную устойчивость к примесям металлов. Устойчивость катализаторов этого типа к дезактивирующему действию ядов можно связать с тем, что в цеолитах имеются различные по природе центры, активные в реакции крекинга, что цеолиты действуют как молекулярные сита по отношению к крупным молекулам, которые преимущественно и образуют кокс, и что, наконец, цеолиты обладают ярко выраженной способностью катализировать реакции переноса водорода. Все это, естественно, увеличивает устойчивость катализаторов к примесям металлов. В настоящее время стало ясно, что устойчивость цеолитных катализаторов зависит также от длительности пребывания в реакционной зоне. Дело в том, что при переводе установок на цеолитные катализаторы сразу стали уменьшаться длительность пребывания их в реакторе, и это благоприятно отразилось на снижении интенсивности коксообразования [62].

В современных установках крекинга с лифт-реакторами длительность пребывания в реакционной зоне значительно меньше 1 мин, а в некоторых случаях не превышает 2–3 с. За такой короткий промежуток времени окислы металлов на поверхности катализатора не успевают полностью превратиться в сульфиды, и поэтому они никогда не могут проявить свои дегидрирующие свойства. В результате наблюдается возрастание устойчивости к примесям металлов, а это делает возможным каталитический крекинг некоторых мазутных фракций. По мере накопления опыта эксплуатации новых установок каталитического крекинга будет интересно проследить изменения содержания металлов в равновесных катализаторах.

Высокотемпературная регенерация. До настоящего времени в литературе описана только одна установка, на которой используется высокотемпературная регенерация. Речь идет о модели II установки каталитического крекинга в кипящем слое компании Cities Service Oil Co. (оз. Чарльза, Канада) с производительностью 7200 т сырья в

сутки. Установка была загружена высокоактивным цеолитным катализатором. В 1973 г. ее модернизировали с целью реконструкции регенератора по схеме процесса «Ультракат» (Amoco Oil). После введения в эксплуатацию были получены следующие результаты [92]:

- 1) содержание остаточного углерода не превышало 0,05%;
- 2) выход кокса в расчете на свежее сырье снизился на 20–25% при той же глубине превращения, и в результате повысилось содержание целевых продуктов переработки сырья;
- 3) индекс активности равновесного катализатора остался без изменения при прежней скорости обновления катализатора;
- 4) содержание СО в отходящих газах уменьшено до $5 \cdot 10^{-2}\%$, а содержание углеводородов (без метана) до $5 \cdot 10^{-4}\%$;
- 5) загрузка катализатором уменьшилась на 100 т;
- 6) снижена скорость циркуляции катализатора и уменьшены перепады давления между задвижками.

По оценке компании Cities Service, экономический эффект, обусловленный повышением селективности катализатора, составил от 0,5 до 0,8 долл. на тонну перерабатываемого сырья. Кроме того, в отходящих газах уменьшилось содержание вредных примесей. Поэтому можно предположить, что метод высокотемпературной регенерации в ближайшем будущем получит распространение в промышленности.

Номенклатура. Для того чтобы обозначения синтетических фожазитов типа X и Y, а также их различных катионных форм, использованные в данной главе, привести в соответствие с номенклатурой всей книги, ниже приводится специальный указатель.

Обозначения цеолитов, использованные в данной главе и других главах книги:

NaX или цеолит типа X	(Al _{1,0} Si _{1,2})X
NaY или цеолит типа Y	(Al _{1,0} Si _{2,5})Y
P3Э-X	P3Э _{0,85} Na _{0,15} (Al _{1,0} Si _{1,2})X
P3Э-Y	P3Э _{0,80} Na _{0,20} (Al _{1,0} Si _{2,5})Y
CREX	P3Э _{0,85} Na _{0,15} (Al _{1,0} Si _{1,2})Y
CREY	P3Э _{0,80} Na _{0,20} (Al _{1,0} Si _{2,5})Y
Z-14 US или US	Ультрастабильный цеолит типа фожазита

Благодарность. Авторы выражают благодарность администрации компании W. R. Grace and Co. и ее филиала Davison Chemical Division за разрешение опубликовать данные, приведенные в этой главе. Авторы признательны сотрудникам завода Davison Plant П. Моро, С. Дюмолену, Дж. Гайде и Д. Кокс, предоставившим схемы и фотографии установок, а также Х. Моррису и Е. Стеббинсу, сотрудникам компании Fgeerort Kaolin Co., передавшим в наше распоряжение фотографии установки для распылительной суши. При окончательной подготовке рукописи нам уделяли много внимания сотрудники научно-исследовательского отдела и отдела технологии продуктов нефтепереработки филиала Davison. Особую благодарность хотелось бы выразить Дж. Монтомери, В. Летцу и М. Эдгару (отдел продуктов нефтепереработки), а также Р. Риттеру, Г. Эдвардсу, Р. Люсьеру, Л. Роме, Д. Воену, Дж. Шерцеру, Е. Элберсу, Дж. Остермайеру, Х. Гундри и Р. Нозмаку (научно-исследовательский отдел).

Список литературы

1. Danforth J. D., Advan. in Catal., 9, 558 (1957).
2. Meys W. A., Dissertation, University of Delft, 1961.
3. Ashley K. D., Innes W. B., Ind. Eng. Chem., 44, 2857-2863 (1952).
4. Plank C. J., J. Colloid Sci., 2, 399-427 (1947).
5. Plank C. J., Drake L. C., J. Colloid Sci., 2, 299 (1947).
6. Iler R. K., «The Colloid Chemistry of Silica and Silicates», Cornell University Press, Ithaca, 1955, p. 26.
7. Dobres R. M., Rheaume L., et al, Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev., 5, 174 (1966).
8. Earley J. E., Fortnum D., Wojcicki A., O., J. Amer. Chem. Soc., 81, 1300 (1959).
9. Hensley A. L., Barney J. E., J. Phys. Chem., 62, 1560-1563 (1958).
10. Dobres R. M., Rheaume L., Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev., 5, 177 (1966).
11. Milton R. M., пат. США 2882243, 2882244 (1959).
12. Breck D. W., пат. США 3130007 (1964).
13. Breck D. W., Flanigan E. M., «Synthesis and Properties of Zeolites X, Y, and L», First Mol. Sieve Conf., London, 1967, p. 47.
14. Koffler R. L., «Sym. on Rare Earth Applications», Amer. Indust. Chem. Engin. Mater. Conf., Philadelphia, Pa., 1968.
15. Scherzer J., Edwards G. C., Baker R. W., пат. ФРГ 2125980 (1970).
16. Maher P. K., McDaniel C. V., пат. США 3402996 (1968).
17. Haden W. L., Jr., Dzierzanowski F. J., пат. США 3657154 (1972).
18. Haden W. L., Jr. et al., пат. США 3663165 (1972).
19. Иннес В., в сб. «Эксп. методы исследования в катализе», М., Мир, 1972, стр. 49.
20. Lindsley J. F., пат. США 3753929 (1973).
21. Magee J. S., Jr., Briggs W. S., пат. США 3650988 (1972).
22. Secor R. B., Peer E. S., пат. США 2935463 (1960).
23. Secor R. B., пат. США 3446727 (1969).
24. Masters K., «Spray Drying», Chapter 1, CRC Press, Cleveland, O., 1972.
25. Shearon W. H., Jr., Fullem W. R., Ind. Eng. Chem., 51, 724 (1959).
26. Iler R. K., «The Colloid Chemistry of Silica and Silicates», Cornell University Press, Ithaca, 1955, p. 26.
27. Wilson C. P., Jr., Carr B., Ciapetta F. G., пат. США 3395103 (1968).
28. Bell H. S., «Am. Petrol. Refin», Van Nostrand Co., Inc., New York, N. Y., 1959, p. 247.
29. Burke D. P., Chem. Week, 111 (1972).
30. Plank C. J., Rosinski E., пат. США 3271418 (1966).
31. Marisc M. M., пат. США 2384946 (1945).
32. Engelhard Minerals and Chemicals Corp., пат. США 3384602 (1968).
33. Гольдштейн М., в сб. «Экспериментальные методы исследования в катализе», М., Мир, 1972, стр. 362.
34. Hirschler A. E., J. Catal., 2, 428 (1963).
35. Moscou L., Mone R., J. Catal., 30, 417-422 (1973).
36. Dobres R. M., неопубликованные данные.
37. «Methods of Analysis for Fluid Cracking Catalysts», Technical Service Dept., Petroleum Chemicals, W. R. Grace & Co., Davison Chemical Div., Baltimore, Md., 21203, 1972.
38. Shearon W. H., Jr., Fullem W. R., Ind. Eng. Chem., 51, 725 (1959).
39. Innes W. B., Anal. Chem., 28, 332 (1956).
40. Forsythe W. L., Hertwig W. R., Ind. Eng. Chem., 41, 1200 (1949).
41. Zenz F. A., Weil N. A., Amer. Ind. Chem. Eng. J., 4, 472 (1958).
42. Letzsch W. S., Edgar M. D., Nat. Petrol. Ref. Assoc. Annual Meeting, 1973.
43. Frantz J. F., Juhl W. G., 71st Nat. Am. In. Chem. Eng. Mtg., Dallas, Tex., 1972.
44. Lewis W. K., Gilliland E. R., Lang P. M., CEP Sym. Series, 58, 67-78 (1965).
45. Viland C. K., Petrol. Processing, 5, 830 (1950).
46. Bondi A., Miller R. S., Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 1, 196 (1962).
47. Ciapetta F. G., Henderson D. S., Oil Gas J., 65, 88 (1967).
48. Montgomery J. A., Letzsch W. S., Oil Gas J., 69, 60 (1971).
49. Wachtel S. J., Baillie L. A., Foster R. L., Jacobs H. E., General Papers Session, Petrol. Chem., Amer. Chem. Soc., Meeting, Washington, D. C., 1971.
50. Grote H. W., Hoekstra J., Tobiasson G. T., Ind. Eng. Chem., 43, 545 (1951).
51. Rice T., Carpenter J. K., Ackerman C. D., Ind. Eng. Chem., 46, 1558 (1954).
52. Chen N. Y., Cucki S. J., Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev., 10, 71 (1971).
53. Herring W. M., Hinman J. E., Shields S. E., Chem. Eng. Progr., 59, 38 (1963).
54. Trainer R. P., Alexander N. W., Kunreuther K., Ind. Eng. Chem., 40, 175 (1948).
55. Thomas C. L., Barmby J., J. Catal., 12, 341 (1968).
56. Weekman V. W., Jr., Nace D. M., Amer. Inst. Chem. Eng. J., 16, 397-404 (1970).
57. Pachovsky R. A., Wojciechowski B. W., Amer. Inst. Chem. Eng. J., 19, 1121 (1973).
58. Maher P. K., McDaniel C. V., пат. США 3293192 (1966).
59. Eberline C. R., Wilson R. T., Larson L. G., Ind. Eng. Chem., 49, 661 (1957).
60. Bailey W. A., Jr., Nager M., World Petrol. Congr. Proc., 7th, 4, 185 (1967).
61. Cimbalo R. N., Foster R. L., 37th Midyear Mtg., Amer. Petrol. Inst., Div. Refin., 1972.
62. Grane H. R., Connor J. E., Masologites G. P., Petrol. Ref., 40, 168 (1961).
63. Eckhous J. G., Keightley W. A., Petrol. Eng., 26, C96 (1954).
64. Connor J. E., Rothrock W. J., Birkhimer E. R., Ind. Eng. Chem., 49, 276 (1957).
65. Meisenheimer R. G., J. Catal., 1, 356 (1962).
66. Wollaston E. G., Forsythe W. L., Vasolos I. A., Oil Gas J., 69, 64 (1971).
67. Watson K. M., Nelson E. F., Murphy G. B., Ind. Eng. Chem., 27, 1460 (1935).
68. Nelson W. L., «Petroleum Refinery Engineering», 3rd ed., McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1949, p. 94.
69. White P. J., Oil Gas J., 66, 112 (1968).
70. Baker R. W., Blazek J. J., «Gasoline Yields Soar with New XZ-Catalyst» 31st Mid-year Meeting, Amer. Petrol. Inst., Div. Refin., Houston, 1966.
71. Slynstad C. E., Ateridg P. T., «Fluid Catalytic Cracking - Third Generation», 26th Mid-year Meeting, Amer. Petrol. Inst., Div. Refin., Houston, 1961.
72. «Case Histories of Ultra-Cat Regeneration», Patents & Licensing Dept., Amoco Oil Co., Chicago, Ill., 1973.
73. Bunn D. P., Jr., et al., «The development and Operation of the Texaco Fluid Catalytic Cracking Process», 64th Natl. Meeting, Amer. Instit. Chem. Engin., New Orleans, 1969.
74. Chem. Week, 106, 31 (1970).
75. Pierce W. L., et al., «Innovations in Flexicracking», 37th Mid-year Meeting, Amer. Petrol. Inst., Div. Refin., New York, 1972. Revised drawings by special permission of Esso Research & Engineering Co., May, 1975.
76. Bryson M. C. et al., «The Gulf FCC Process», 37th Mid-year Meeting, Amer. Petrol. Inst., Div. Refin., New York, 1972.
77. Bryson M. C., Murphy J. R., пат. США 3617497 (1971).
78. Mourning M. P., пат. США 3650946 (1972).
79. The Oil Daily, March, 27, 1972, p. 7A.
80. Hydro. Proc., 51, 138 (1972).
81. Carmell R. R., пат. США 3661799 (1972).
82. Shields R. V. et al., Oil Gas J., 70, 45 (1972).
83. Pohlenz J. B., Oil Gas J., 61, 124 (1963).
84. Strother C. W., et al., «UOP Innovations in Design of Fluid Catalytic Cracking Units», 37th Mid-year Meeting, Amer. Petrol. Inst., Div. Refin., New York, 1972.
85. Slynstad C. E., Ateridg P. T., «Fluid Catalyst Cracking - Third Generation», 26th Mid-year Meeting, Amer. Petrol. Inst., Div. Refin., Houston, 1961.
86. Murphy J. R., Oil Gas J., 68, 72 (1970).
87. Kellogg M. W., Technical Brochure, «New Fluid Cracking Units - Design Technical Services by Kellogg», 1971.
88. Chem. Eng., 79, (1972).
89. Oil Daily News Release, 70th Annual Meeting, Natl. Petrol. Refiners Assoc., San Antonio, 1972.
90. Whittington E. L., et al., «Catalytic Cracking - Modern Designs», Amer. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem., Preprints, Symposia-Group 1, New York, 1972, p. B66.
91. Magee J. S., Blazek J. J., Ritter R. E., «Catalytic Cracking - New Catalyst Developments», Amer. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem., New York, 1972, p. B63.
92. Broussard A. D., Oil Gas J., 149 (1973).

З. М. Чичери

Chevron Research Co., Richmond, Calif. 94302

Отличительной особенностью цеолитных катализаторов является регулярная пористая кристаллическая структура, образованная системой сравнительно узких полостей и каналов. Если каталитически активные центры расположены в основном внутри этих узких пор, возможность каталитических превращений реагентов и вероятность образования тех или иных продуктов зависят главным образом от размеров молекул и их конфигурации. Проникнуть в глубь пор к активным центрам могут только те молекулы, размеры которых меньше эффективного диаметра пор. По той же причине среди продуктов реакции мы обнаружим лишь такие соединения, молекулы которых достаточно малы, чтобы диффундировать к внешней поверхности. Если же происходит реакция, а размер молекул реагентов или соответственно продуктов превышает эффективный диаметр пор, то подобное превращение, по всей вероятности, протекает на тех немногих активных центрах, которые расположены на внешней поверхности цеолитов.

Молекулярно-ситовые эффекты в катализе впервые были описаны Вейсцом и Фрилеттом в 1960 г. [1]. П. Вейсц, Н. Чен, В. Фрилетт и Дж. Майел не только установили, что некоторые цеолиты способны селективно превращать молекулы определенных размеров, но и показали возможные области применения этого явления. Многие практические примеры, приведенные в данной главе, взяты из работ этих исследователей.

Типы молекулярно-ситовых эффектов. Избирательное действие цеолитов проявляется в том случае, когда для молекул реагентов одного типа поры цеолитных катализаторов вполне доступны, тогда как молекулы реагентов другого типа проникнуть в поры не могут. Особым примером селективности молекулярно-ситового действия по отношению к реагентам является так называемый клеточный эффект, который выражается в том, что молекулы определенного типа по скорости превращения отличаются от других молекул только из-за того, что их длина точно соответствует размеру полостей цеолита. В этом отношении цеолиты — синтетические неорганические катализаторы — по специфичности действия приближаются к ферментативным катализаторам.

Селективность в отношении продуктов реакции проявляется в том,

что из пор цеолита может диффундировать только часть образовавшихся там соединений, молекулы которых достаточно малы. Соединения с крупными молекулами либо превращаются в более мелкие (например, при образовании продуктов равновесного состава), либо дезактивируют катализатор, блокируя поры.

Иногда избирательность катализа на цеолитах обусловлена особенностями переходного состояния. Дело в том, что некоторые реакции не происходят из-за того, что размер полости меньше, чем размер промежуточного комплекса. Если молекулы исходных соединений и возможные продукты превращений способны свободно диффундировать в порах, то реакция скорее всего будет протекать в том направлении, которое приводит к образованию промежуточного комплекса меньшего размера.

Диффузия. Диффузия имеет огромное значение в молекулярно-ситовом катализе. Подробно процессы диффузии рассматриваются в гл. 7 этой книги, и следует только отметить, что селективность в отношении превращения молекул определенного типа на катализаторах молекулярно-ситового действия обычно становится заметной лишь при условии, что коэффициент диффузии этих молекул по крайней мере на 1—2 порядка выше, чем у остальных соединений. (В действительности внутрикристаллическое пространство многих цеолитов вообще недоступно для молекул определенного типа и коэффициент их диффузии равен нулю.) Поскольку при движении в полостях и каналах молекулам приходится сталкиваться со стенками пор, диффузия в цеолитах протекает в области кнудсеновской диффузии. Если в цеолитах, пористая структура которых образована каналами (например, в эрионите, мордените), перемещаются молекулы, диаметр которых лишь немного меньше сечения каналов, то встречное движение этих молекул уже невозможно. В этом случае диффузия молекул должна протекать только в одном направлении, т. е. в данный промежуток времени все молекулы, расположенные внутри канала, должны двигаться «гуськом» в одном направлении. Подобное ограничение значительно уменьшает скорость диффузии. Более того, димеризация определенных двух молекул или образование какой-либо сильно адсорбированной молекулы полностью перекроет движение во всем канале. Превращение даже реакционноспособных молекул в узкопористых цеолитах идет с меньшими скоростями, чем в широкопористых образцах, поскольку каталитические процессы сильно тормозятся диффузией. Так, нормальные парафины диффундируют в цеолите КТ по крайней мере на пять порядков медленнее, чем в широкопористых цеолитах.

Каталитически активные центры. Типы центров. Большая часть катализаторов молекулярно-ситового действия имеет определенную кислотность. Кислотные центры образуются при обработке исходных Na- или K-форм растворами кислот, при декатионировании путем термической обработки соответствующих NH_4 -форм, а также при

введении в цеолиты многозарядных катионов щелочноземельных и редкоземельных элементов.

На бифункциональных катализаторах могут одновременно проходить как реакции кислотного типа, так и процессы гидрирования — дегидрирования. Компонент, активный в реакциях гидрирования — дегидрирования, необходим прежде всего для проведения таких реакций, как гидрогенизация или гидрогенолиз олефинов. Кроме того, его присутствие позволяет увеличить время работы катализатора, так как этот компонент подавляет образование кокса, который блокирует поры катализатора. Наиболее широко в качестве компонентов гидрирования — дегидрирования используют платину и палладий, для этой же цели могут быть пригодны и неблагородные металлы. Сравнительно недавно было показано, что Na-морденит даже в отсутствие металлов имеет достаточно высокую гидрирующую активность.

Существует много способов введения металлов в цеолит. Наиболее легкими и прямыми методами являются ионный обмен с тетраамминными комплексами или непосредственная пропитка цеолита гексахлоро- или тетраамминными комплексами. Поры цеолитов типа А слишком узки, чтобы туда могли проникнуть такие большие комплексные молекулы. В эти цеолиты платину можно ввести на стадии синтеза, если добавить в исходный раствор определенное количество ее соли. Прежде чем ввести платину в Na-морденит, его сначала переводят в H-форму, эффективный диаметр каналов которой достаточно велик и допускает проникание вглубь кристаллов платиновых комплексов. После обработки H-морденита растворами, содержащими ионы $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$, платина занимает места внутри каналов. Далее, чтобы получить Pt-Na-форму, вводят катионы натрия рекатионированием.

Некоторые молекулярно-ситовые катализаторы (такие, как только что упомянутый Pt-Na-морденит) активны только в процессах гидрирования — дегидрирования. Поэтому их использование ограничено селективными процессами гидрогенизации, в которых наличие кислотности не требуется. Подобные неокислотные цеолиты употребляются и в некоторых процессах селективного окисления.

Активные центры в порах и на поверхности. Каталитически активные центры локализованы как во внутрикристаллическом пространстве (внутренние центры), так и на внешней поверхности кристаллитов молекулярных сит (поверхностные центры). Внешняя поверхность обычно колеблется от 2 до 20 м²/г, поэтому концентрация внутренних центров примерно в 100 раз превышает концентрацию поверхностных центров. Так, по расчетам Венуто и Ландиса [2], внешняя поверхность кристаллитов цеолита Y размером 1,2–2,6 мкм в редкоземельной, аммонийной и водородной формах составляет 3–7 м²/г, т. е. не превышает 0,5–1,3% общей удельной поверхности, определенной методом БЭТ. Правда, если скорость диффузии в порах уменьшается, доступность центров, расположенных в каналах и полостях, снижается и в каталитических превращениях важную роль начинает играть сравнительно

небольшое число поверхностных центров, не обладающих селективностью действия. Кроме того, эффективность внутренних центров может понизиться из-за того, что в процессе восстановления металл-цеолитных катализаторов или во время их работы возможна миграция металла на внешнюю поверхность. Селективность действия можно иногда улучшить, проведя избирательное удаление поверхностных активных центров или необратимое отравление этих центров молекулами, размер которых не позволяет им проникать внутрь кристаллов.

Основные типы молекулярных сит. Селективность действия по отношению к молекулам, различающимся по форме и размеру, достигается путем правильного выбора типа молекулярного сита. Количество и природа катионов также могут изменить активность цеолита и эффективный размер пор, а следовательно, и селективность действия. Взаимосвязь между структурой цеолитов, их активностью и различными факторами, связанными с доступностью каталитически активных центров, рассмотрены в прекрасном обзоре Венуто и Ландиса [2]. Особенности кристаллической структуры различных цеолитов проанализированы в гл. 1 данной книги.

Селективность молекулярно-ситового действия цеолита можно, как правило, оценить, сопоставив размеры молекул и диаметр пор, поэтому для каждого процесса можно подобрать подходящее молекулярное сито. Структурные изображения органических молекул и кристаллических каркасов цеолитов, а также таблицы размеров пор, где эти размеры указаны с точностью до десятых и сотых долей ангстрема, создают впечатление, что молекулы и каналы имеют жесткую форму, а размеры пор четко фиксированы. На самом деле под влиянием тепловых колебаний и вращений молекулы оказываются в состоянии проникать в поры, диаметр которых на 0,5–0,75 Å меньше минимального диаметра молекул.

Цеолиты типа А. В цеолитах типа А внутренние полости, имеющие приблизительно сферическую форму диаметром 11,4 Å (α-ячейки), соединены друг с другом шестью 8-членными окнами. Эффективный диаметр этих окон в цеолитах KA, NaA и CaA составляет соответственно 3, 4 и 5 Å. Таким образом, поры цеолита KA недоступны почти для всех органических молекул, а в порах CaA могут диффундировать n-парафины и другие линейные молекулы. При исследовании каталитических превращений на цеолите CaA было обнаружено много примеров молекулярно-ситового катализа. Ни NaA, ни CaA не обладают значительной кислотностью. Из-за низкого соотношения кремния и алюминия H-форма цеолита А не стабильна и поэтому не нашла широкого применения в качестве катализатора.

Эрионит и родственные ему цеолиты. Эрионит и близкие к нему по структуре оффретит и цеолит КТ принадлежат к группе шабазита. Эрионит отличается относительно большими (13 × 6,3 Å) цилиндрическими полостями, которые соединяются друг с другом искаженными 8-членными кислородными кольцами (3,65 × 5,2 Å). Эти поры

доступны только для *n*-парафинов. Молекулы *n*-октана по размерам почти точно соответствуют большим полостям эрионита. Именно таким совпадением и обусловлен «клеточный» эффект. Более подробно структура эрионита и оффретита, а также «клеточный» эффект разбираются в последнем разделе данной главы.

Эрионит и цеолит типа Т являются сейчас, вероятно, наиболее важными молекулярно-ситовыми катализаторами, так как они способны разделять разветвленные и нормальные парафины.

Морденит. Пористая структура морденита образована системой параллельных каналов эллиптического сечения размером $7 \times 5,8 \text{ \AA}$. Катионы могут блокировать эти поры, поэтому эффективный диаметр морденита в Na-форме значительно ниже, чем в H-форме. Эффективный диаметр каналов природного морденита еще меньше: около 4 \AA . Возможно, что такое сужение происходит из-за сдвигов отдельных фрагментов структуры друг относительно друга. Благодаря высокому соотношению кремния и алюминия мордениты отличаются очень высокой термостабильностью и устойчивостью в кислой среде. Значительную часть алюминия можно удалить из каркаса, обрабатывая морденит растворами кислот. Подобная обработка освобождает каналы и существенно облегчает диффузию. Так, в каналах синтетического H-морденита могут диффундировать даже такие крупные молекулы, как симметрично замещенный триметилбензол.

H-Морденит можно использовать для селективного удаления линейных или слаборазветвленных парафинов из тяжелых нефтяных фракций, как, например, в процессе каталитической депарафинизации.

Фожазиты. Пористая структура фожазитов образована большими полостями почти сферической формы, соединенными друг с другом сравнительно широкими ($8-9 \text{ \AA}$) 12-членными кислородными кольцами. Ширина этих колец настолько значительна, что молекулярно-ситовые эффекты можно наблюдать только для самых больших молекул, поскольку даже молекулы гексаэтилбензола способны диффундировать сквозь поры фожазита. Хотя фожазиты в настоящее время являются наиболее важными цеолитными катализаторами, их роль в молекулярно-ситовом катализе очень ограничена.

Области применения. Возможность использования молекулярно-ситовых явлений в катализе очень велика. Приведем несколько конкретных примеров:

а) Непрерывное превращение нежелательных примесей в нейтральные соединения. В качестве примера сошлемся на селективное гидрирование пипериленов в изопреновой фракции или этилена в пропиленовой фракции.

б) Непрерывное превращение нежелательных примесей в легко удаляемые соединения с меньшим размером молекул. Например, селективное окисление неразветвленных парафинов или олефинов, каталитическая депарафинизация и селективный крекинг *n*-парафинов в бензиновых фракциях с целью повышения октановых характеристик (селектоформинг или селективный крекинг).

в) Прогревание реактора *in situ* за счет тепла, выделяемого при селективном окислении.

Можно привести еще ряд примеров возможного использования молекулярно-ситовых эффектов. Ниже мы остановимся на них более подробно. Следует, правда, отметить, что далеко не все они нашли промышленное применение. В одних случаях этому мешает малая стабильность катализаторов, в других — внедрение катализаторов для непрерывных процессов пока невозможно из-за интенсивного коксообразования, приводящего к блокировке пор. Однако потенциальные возможности применения молекулярно-ситовых эффектов в катализе значительно шире, чем это известно в настоящее время.

Катализаторы, селективные по отношению к небольшим молекулам неразветвленных углеводородов (цеолиты NaA и CaA)

Крекинг. Эффективный диаметр молекулярных сит можно изменить, заменив одни ионообменные катионы на другие. Так, например, замещение катионов натрия в цеолите NaA на ионы кальция приводит к увеличению диаметра пор от 4 до 5 \AA . В результате цеолит CaA поглощает нормальные углеводороды, но не способен адсорбировать разветвленные парафины, даже такие, как изобутан. Впервые селективный крекинг *n*-парафинов в присутствии разветвленных изомеров был описан в работе [3]. Эта чрезвычайно интересная реакция, в результате которой на обычных кислотных катализаторах крекингу подвергаются в первую очередь разветвленные парафины, положена в основу промышленного молекулярно-ситового каталитического процесса.

Вейсц и сотр. [3] пропускали *n*-гексан и 3-метилпентан над гранулированными цеолитами NaA и CaA и над аморфным алумосиликатным крекирующим катализатором 46 AI, выпускаемым фирмой Mobil Oil, при 500°C . Длительность контакта реакционной смеси с катализатором составляла 7 с. Для сравнения эту же смесь подвергли термическому крекингу над силикагелем. Результаты опытов показаны в табл. 12-1.

Цеолит NaA оказался неактивным, вероятно, потому, что его узкие поры затрудняют диффузию *n*-гексана, а возможно, и из-за отсутствия кислотных центров, достаточно сильных для расщепления углеводородов. Цеолит CaA проявляет высокую селективность к *n*-гексану, даже когда крекингу подвергается смесь *n*-гексана с метилпентанами. Приведенные в таблице результаты говорят также о селективности катализатора к продуктам реакции: среди них практически отсутствуют разветвленные изомеры (*изо*-C₄ и *изо*-C₅), тогда как над аморфным алумосиликатом они преобладают.

Таблица 12-1

Сравнение крекинга *n*-гексана и 3-метилпентана при 500°C [3]

Катализатор	Степень пре- вращения 3-ме- тилпентана, %	Крекинг <i>n</i> -гексана		
		степень пре- враще- ния, %	$\frac{\text{изо-C}_4}{n\text{-C}_4}$	$\frac{\text{изо-C}_5}{n\text{-C}_6}$
Силикагель	<1	1,1		
Аморфный алюмосиликат (46 Al)	28	12,2	1,4	10
NaA	<1	1,4		
CaA	<1	9,2	<0,05	<0,05

Дегидратация. Другим примером проявления молекулярно-ситового действия цеолитов служит реакция дегидратации нормальных первичных спиртов в присутствии разветвленных изомеров. Над аморфными катализаторами или широкопористыми цеолитами (например, фожазитами) эти спирты дегидратируются приблизительно с одинаковыми скоростями. Однако под действием цеолита CaA дегидратация *n*-бутилового спирта протекает значительно быстрее, чем изобутилового спирта. Соответствующие экспериментальные данные приведены в табл. 12-2.

Малая степень дегидратации изобутилового спирта вполне объяснима: на внешней поверхности кристаллов цеолитов локализовано малое число каталитически активных центров. Еще нагляднее каталитические свойства активных поверхностных центров проявляются на примере превращения *втор*-бутанола. При повышенных температурах константа скорости дегидратации *втор*-бутилового спирта на

Таблица 12-2

Дегидратация бутиловых спиртов (давление 1 атм, длительность контакта с катализатором 6 с) [3]

Спирты	Степень дегидратации (%) при		
	130°C	230°C	260°C
Катализатор CaA			
Изобутиловый		<2	<2
<i>n</i> -Бутиловый		18	60
<i>втор</i> -Бутиловый	~0		
Катализатор CaX			
Изобутиловый		46	85
<i>n</i> -Бутиловый		9	64
<i>втор</i> -Бутиловый	82		

цеолите CaA примерно на 2–3 порядка ниже, чем на фожазите CaX. Подобное различие соответствует разности между величинами внутренней и внешней поверхностей.

Катализаторы, содержащие металлы, активные в процессах гидрирования — дегидрирования (Pt или Pd на NaA и CaA). Активные центры могут образоваться либо при получении той или иной формы цеолита (центры типа Бренстеда или Льюиса), либо под влиянием определенных добавок (например, цеолиты, в которые введены тонко диспергированные металлы, становятся активными в реакции гидрогенизации). Первые селективные платиновые катализаторы, способные избирательно гидрировать *n*-олефины, были приготовлены Вейсцом и сотр. [1, 3]. Платину обычно вводят в цеолиты, используя растворимые в воде соли, содержащие либо катион $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, либо анион $[\text{PtCl}_6]^{2-}$. Эти ионы слишком велики, чтобы проникнуть в каналы цеолита CaA, диаметр которых составляет 5 Å. Поэтому Вейсц и сотрудники вели синтез цеолита NaA в растворе, содержащем катионы $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Полученный таким образом цеолит NaA многократно обрабатывали растворами хлорида кальция с тем, чтобы заместить натрий на кальций. Подобная обработка удаляет катионы $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ с поверхности кристаллитов, в результате чего резко повышается селективность катализатора. Модифицированный цеолит, содержащий 0,31% Pt, выдерживали сначала в течение часа при 450°C в токе сухого гелия, а затем 30 мин на воздухе.

Опыты по гидрированию проводили при 25°C, атмосферном давлении, молярном соотношении водорода и углеводорода, равном 3 : 1; длительность контакта реагентов с катализатором составляла 0,3 с. В отдельных опытах, проведенных на одних и тех же катализаторах, в соответствующие парафины превратились 70% бутена-1, менее 2% изобутилена и 52% пропилена. В одном из опытов над катализатором при 343°C в течение 3 ч пропускали эквимольную смесь изобутилена с пропиленом. По мере дезактивации катализатора степень превращения пропилена снижалась с 70 до 25%. Продуктов гидрирования изобутена при этом обнаружено не было.

Чен и Вейсц [4] попытались использовать молекулярно-ситовые катализаторы для селективного превращения *транс*- и *цис*-изомеров олефинов и диолефинов. Как оказалось, при 26°C скорость диффузии *транс*-изомеров *n*-олефинов по крайней мере на два порядка выше скорости диффузии соответствующих *цис*-изомеров. На $\text{P}_2\text{-CaA}$ при 98°C, атмосферном давлении и соотношении H_2 и олефина, равном 10 : 1, константа скорости гидрирования *транс*-бутена-2 в 7 раз выше, чем у *цис*-бутена-2.

В большинстве цеолитов внутренняя поверхность приблизительно в 100 раз превышает внешнюю. Группа французских исследователей показала, что если платину вводить в NaA в процессе кристаллизации этого цеолита из раствора, содержащего катионы $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, то около 20% платины остается на внешней поверхности. Соотношение

между количеством платины, находящейся на поверхности и в объеме цеолита, они определяли тремя различными методами [5]:

а) Сравнивались скорости гидрирования этилена и изобутилена на платиновом цеолите СаА и на платине, нанесенной на алунд. На непористом катализаторе константа скорости гидрирования этилена втрое выше, чем скорость гидрирования изобутилена. При переходе к цеолиту СаА, где изобутилен гидрируется только на поверхностных Pt-центрах, соотношение скоростей гидрирования увеличилось до 8. Это указывает, что 67,5% всех Pt-центров в СаА находятся внутри цеолита.

б) Сравнивались скорости гидрирования этилена до и после того, как все Pt-центры на внешней поверхности были отравлены тиофеном или дибензотиофеном. Сравнение показало, что внутри кристаллитов находится 73–80% всех центров, содержащих платину. Молекулы этих серосодержащих соединений слишком крупные и не могут проникнуть внутрь полостей цеолита СаА. В то же время молекулы H_2S свободно диффундируют в порах СаА и отравляют все Pt-центры.

в) Измерялись скорости гидрирования этилена до и после того, как катионы, содержащие Pt, путем ионного обмена были удалены с внешней поверхности. Известно, что катионы $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$, локализованные внутри больших полостей, не могут продвигаться в узких порах и поэтому обмену не поддаются, в то время как те же катионы на внешней поверхности легко замещаются на другие ионы. Сравнение скоростей гидрирования показывает, что и в этом случае около 79% всех Pt-центров расположены внутри цеолита.

Селективное окисление CO (NaA). При проведении сильно эндотермических реакций обычно приходится сталкиваться с проблемами теплообмена, которые препятствуют достижению максимально возможных скоростей реакций и накладывают определенные ограничения на конструктивные особенности реакторов. В регенераторах катализаторов крекинга влияние теплообмена еще больше усиливается, поскольку кокс выгорает с образованием смеси окиси и двуокиси углерода. Реакция крекинга эндотермична, и тепловой баланс всей системы поддерживается за счет тепла, выделяющегося при регенерации. В большинстве установок каталитического крекинга в кипящем слое соотношение $CO_2 : CO$ лежит в пределах от 1 до 2. При сгорании угля до CO выделяется примерно на $\frac{1}{3}$ тепла меньше, чем при сгорании угля до двуокиси углерода. Таким образом, при низких соотношениях $CO_2 : CO$ значительное количество тепла теряется. (На современных нефтеперерабатывающих заводах предусмотрено дожигание непрореагировавшей CO в специальных реакторах.) Если дожигание окиси углерода происходит в кипящем слое катализатора, непосредственно в реакторе, выделяющееся избыточное тепло приводит к преждевременному разрушению аппаратуры. Раньше, чтобы увеличить соотношения $CO_2 : CO$, в катализаторы крекинга добавляли окислы переходных металлов, в частности окислы хрома, промотирующие реакции окисления. Однако эти промоторы обладали существ-

ственным недостатком: они способствовали развитию реакций дегидрирования и коксообразования, т. е. снижали селективность крекинга. В последнее время температуры регенерации стали увеличивать до 700–800°С, при этом происходит более полное удаление продуктов коксообразования и из газов регенерации практически устраняется примесь CO. Вместе с тем применение таких высоких температур требует использования особых сплавов при изготовлении реакторов и, кроме того, сокращает время пробега катализатора.

Вейсц и Чен [4] предложили иное решение этой проблемы, основанное на применении молекулярно-ситового действия катализаторов. Компонент, промотирующий окисление, вводят в узкопористый цеолит, полости которого доступны только для молекул кислорода, окиси и двуокиси углерода. Углеводороды с более крупными молекулами не могут достигнуть окислительных центров. Катализатор Вейсца и Чена содержит всего 0,009% Pt. Они готовили его путем выращивания кристаллов цеолита А в разбавленном растворе $Pt[(NH_3)_4]Cl_2$. Катализатор испытывали, пропуская через него при атмосферном давлении поток воздуха, в котором концентрация CO составляла 2 мол.%. Воздух пропускали с такой скоростью, чтобы длительность контакта его с катализатором составляла 0,04 с. В указанных условиях при температуре 427–540°С в CO_2 окислялось от 86 до 100% CO. Когда в поток воздуха добавили 0,5 мол.% *n*-бутана, то при тех же условиях окислению подверглось всего 2,4–5,5% углеводорода. Следовательно, для этого катализатора характерна не только высокая активность, но и высокая селективность. Применение такого цеолита в каталитическом крекинге экономически вполне допустимо, поскольку содержание платины в нем очень мало (<0,01%). Однако, насколько нам известно, в практику этот катализатор пока не внедрен. Возможно, что цеолит NaA недостаточно стабилен в условиях каталитического крекинга, а может быть его применение затруднено из-за того, что тонко диспергированная в исходном цеолите платина в процессе реакции мигрирует на внешнюю поверхность и образует там крупные агрегаты.

Авторы работ [6, 7] подробно исследовали процесс миграции металла на примере никелевых цеолитов. Проведенные исследования показали, что никель мигрирует из больших полостей на внешнюю поверхность и агломерируется там, образуя крупные кристаллиты металла. Отравляя никелевые центры на внешней поверхности цеолита СаА 2,3-диметилбутеном-2, Минчев и Штайнбах смогли измерить активность Ni-центров внутри кристаллитов. Они обнаружили, что вне зависимости от предварительной обработки катализатора селективность каталитического действия цеолита СаА, содержащего никель, сохраняется только в мягких условиях восстановления. В ряде никельсодержащих цеолитов (например, в цеолитах Y) миграцию никеля на внешнюю поверхность и образование там крупных кристаллитов удалось подавить путем предварительного введения в катализаторы

окиси хрома [8]. Чтобы предотвратить ионный обмен, хром вводили, обрабатывая цеолит гексакарбонилем хрома в токе гелия. При последующем прогревании на воздухе $\text{Cr}(\text{CO})_6$ превращался в окись хрома. Однако для выяснения механизма ингибирующего действия окиси хрома, а также нахождения его оптимальной концентрации и дисперсности необходимы дополнительные исследования.

Селективное низкотемпературное окисление *n*-парафинов можно проводить в присутствии Pt-SaA и других катализаторов такого же типа. Вейсц, пропускал смесь *n*-бутана и изобутана (6:4) в токе воздуха над цеолитом СаА, содержащим 0,3% Pt. В этих условиях превращению подверглось 97% *n*-бутана и менее чем 0,1% изобутана [9]. На этом же катализаторе можно провести полное и селективное окисление пропилена и бутена-2 в присутствии изобутилена.

Крекинг и гидрокрекинг *n*-парафинов на оффретите, эрионите и других цеолитах с подобной структурой

Кристаллическая структура цеолитов и крекинг на цеолитах. Особенности кристаллической структуры оффретита, эрионита и других близких к ним цеолитов подробно описаны в работах [10–14].

Оффретит и эрионит представляют собой цеолиты с гексагональной сингонией. Синтетический цеолит Т — это оффретит с прорастаниями эрионита. Концентрацию таких прорастаний можно оценить по интенсивности дополнительного рефлекса «*h*» на электронографических снимках [12].

Решетка эрионита имеет гексагональную структуру с двумя осями симметрии *a* и *c*. Каркас эрионита можно также составить из канкринитовых ячеек. Эти ячейки соединены друг с другом по оси *c* через гексагональные призмы, образуя колонны (мотив повторяемости ячеек АВА). В колонне каждая ячейка повернута на 60° относительно предыдущей. Из таких колонн построена гексагональная решетка, в которой между колоннами образуются большие полости размером $13 \times 6,3$ Å. Каждая большая полость образована двенадцатью 4-членными кольцами, двумя плоскими и тремя слегка искривленными 6-членными кольцами и шестью 8-членными кольцами.

Через 4- и 6-членные окна молекулы углеводородов проникать не могут, так как свободный диаметр 6-членных окон составляет всего 2,5 Å. Поэтому диффузия углеводородов вдоль вертикальной оси *c* в эрионите невозможна. Слегка искривленные 8-членные кольца имеют эллиптическое сечение со свободными диаметрами 5,2 и 3,6 Å. Эти 8-членные кольца отстоят друг от друга на расстоянии 7 Å вдоль оси *a* и образуют окна такого сечения, что через них могут проходить только неразветвленные углеводороды.

В оффретите все структурные элементы — канкринитовые ячейки и гексагональные призмы — соединяются друг с другом в вертикальном

направлении без поворота и ориентированы одинаково (мотив ААА). Благодаря этому большие полости непосредственно соединяются друг с другом, образуя систему каналов, параллельных оси *c* с сечением 6,3 Å. Ширина этих каналов допускает диффузию разветвленных и даже циклических углеводородов. Проекция каркаса эрионита и оффретита вдоль оси *c* показаны на рис. 12-1.

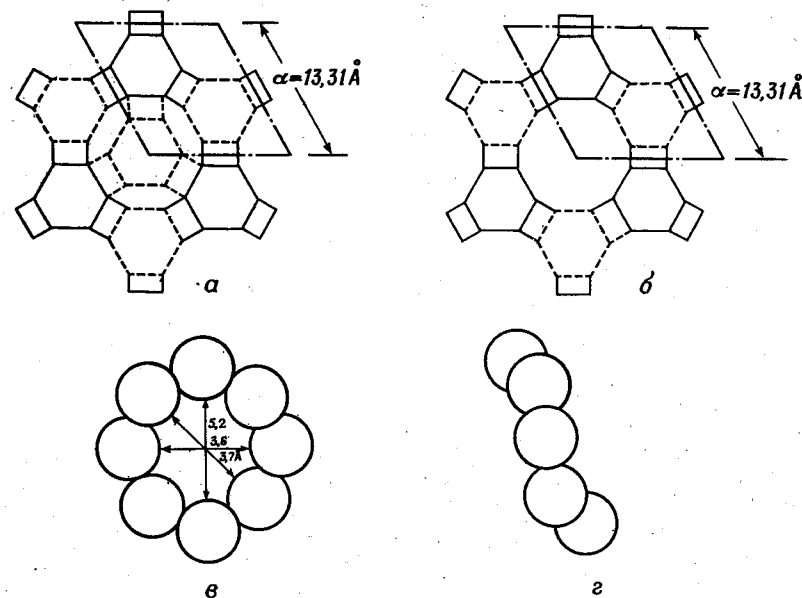


Рис. 12-1. Проекция структуры эрионита и оффретита на плоскость, параллельную оси *c*, и восьмичленное кольцо эрионита [22].

a — эрионит; *b* — оффретит; *c* и *d* — восьмичленное кольцо эрионита: *c* — вид спереди, *d* — вид сбоку.

Структурные нарушения в оффретите могут привести к такому же сужению каналов вдоль оси *c*, как и в эрионите. Теоретически можно ожидать, что появление одной ячейки эрионита полностью перекроет канал оффретита, и, по данным Шерри [15], например, присутствие 3% эрионита в цеолите Т оказалось достаточным для подавления диффузии разветвленных или циклических углеводородов. Таким образом, образец оффретита проявляет селективность, только если он содержит включения эрионита. Результаты ряда работ [9, 16–18] показывают, что эрионит и в большинстве случаев оффретит, а также близкие им по структуре гмелинит и шабазит после декатионирования путем перевода в NH_4 -форму и последующего разложения NH_4^+ -ионов разделяют нормальные и разветвленные углеводороды. Правда, авторы работы [10], которая была опубликована позднее, считают, что природный цеолит, который обычно называют оффретитом, на

Таблица 12-3

Селективный крекинг углеводородов C_6 на Н-гмелините и Н-эрионите [16]

Цеоцит	Н-Гмелинит			Н-Эрионит	
	н-Гексан	2-Метилпентан	Метилциклопентан	н-Гексан	2-Метилпентан
Углеводород					
Температура, °С	370	320—540	510—540	320	430
Степень превращения, %	47	0—0,7	0,4—1,9	52	1

самом деле представляет собой эрионит. Майел, Чен и Вейсц провели крекинг углеводородов C_6 над Н-эрионитом и Н-гмелинитом при атмосферном давлении. В качестве газа-носителя использовался гелий, длительность контакта сырья с катализатором составляла 5 с. Как оказалось, при 370°С н-гексан в значительной степени превращается в продукты крекинга, а 2-метилпентан и метилциклопентан в реакцию не вступают (табл. 12-3). Как и можно было ожидать, в продуктах реакции отсутствуют разветвленные углеводороды [16].

Чен [19] также показал, что селективность катализатора усиливается с ростом интенсивности дополнительного рефлекса «l» на электронографических снимках. И наоборот, образцы, на снимках которых или наблюдается слабый рефлекс «l», или он вообще отсутствует, крекируют разветвленные углеводороды, такие, как 2-метилпентан (табл. 12-4).

Как и следовало ожидать, в продуктах, полученных на катализаторах, селективно крекирующих н-гексан, найдено значительно меньше изобутана, чем н-бутана, а проявляющий меньшую избирательность оффретит образует в 3 раза больше изобутана, чем н-бутана.

Поскольку даже н-парафины медленно движутся вдоль узких каналов эрионита, процессы крекинга или гидрокрекинга почти в любых условиях лимитируются диффузией. В пользу этого говорит сравнение энергии активации. Известно, что если реакция тормозится диффузией, то наблюдаемая энергия активации должна быть приблизительно равна полусумме энергии активации реакции на поверхности и диффузии. Там, где энергия активации диффузии мала, т. е. она составляет 1—3 ккал/моль, наблюдаемая энергия активации составляет примерно половину E_a , вычисленной для реакции на поверхности. Однако для цеолитов энергии активации противодиффузии могут быть очень большими. Так, например, по данным Катцера [20], энергия активации встречной диффузии молекул бензола в цеолите NaY равна 20 ккал/моль. Вместе с тем в некоторых других случаях сопоставление энергий активации приводит к интересным выводам. Актив-

Таблица 12-4

Структурные особенности цеолитов группы оффретита — эрионита и селективность их каталитического действия [19]

Цеоцит	Интенсивность дополнительного рефлекса «l»	Степень превращения углеводородов C_6 , % ^a		н-Гексан 2-Метилпентан
		н-гексан	2-метилпентан	
Природный Н-эрионит	Сильная	76	2,6	54
Синтетический НТ	»	68	2,4	48
Синтетический НТ	Средняя	71	5,2	24
Синтетический НТ	Слабая	58	7,7	11
Синтетический оффретит	Отсутствует	62	52	1,8
Катализатор неизбирательного действия				0,3—0,5

^a Смесь н-гексана, 2-метилпентана и бензола, взятых в соотношении 1:1:2, пропускали над катализатором при 370°С, 14 атм и объемной скорости подачи сырья 4 ч⁻¹.

ность в крекинге н-парафинов Н-оффретита, Н-гмелинита и Н-шабазита более чем в 10 000 раз превышает активность типичного аморфного алюмосиликатного крекирующего катализатора или цеолита СаА. На промышленном алюмосиликатном катализаторе и цеолите Са_{0,47}Na_{0,27}А кажущаяся энергия активации крекинга н-гексана равна 30 ккал/моль, а на Н-эрионите составляет всего около 15 ккал/моль [16]. Таким образом, крекинг на этом образце декатионированного эрионита лимитируется диффузией. В то же время на синтетическом Н-оффретите, у которого имеются широкие каналы, параллельные оси с, диффузия не тормозит крекинг н-гексана [19]. Кроме того, на эрионите энергия активации крекинга н-гексана примерно в 2 раза ниже, чем у 2-метилпентана. Это также показывает, что крекинг н-гексана во внутрикристаллическом пространстве эрионита лимитируется диффузией. 2-Метилпентан взаимодействует с активными центрами только на внешней поверхности частиц цеолита, поэтому диффузия здесь не тормозит процесс.

Синтетический эрионит несколько менее устойчив в концентрированной серной кислоте, чем природный минерал. Однако стабильность к действию кислот можно улучшить, вводя в цеолит обменные редкоземельные катионы [19]. Природный эрионит в Н-форме более термостабилен по сравнению с синтетическим. Так, например, после 16-часовой термообработки при 600°С активность природного эрионита снижается всего на 11%, тогда как потеря каталитической активности у цеолитов НТ и Н-оффретита составляет 70—99% [19].

Гидрокрекинг на эрионите. Если в Н-форму цеолита ввести активный гидрирующий компонент, то образующийся при этом бифункцио-

нальный катализатор может эффективно проводить гидрокрекинг. Присутствие гидрирующего компонента позволяет значительно увеличить срок эксплуатации катализатора. Чен и Гарвуд [17] использовали такой бифункциональный катализатор на основе эрионита для сравнительного изучения гидрокрекинга *n*-бутана, *n*-пентана, *n*-гексана и других углеводородов. Реакцию проводили в следующих условиях: давление 14–28 атм, температура 370–510°С, молярное соотношение H_2 : углеводород от 12 до 15, объемная скорость подачи жидкого сырья от 1,5 до 16. Основным продуктом гидрокрекинга *n*-бутана является *n*-пропан. Интересно, что одновременно образуется значительное количество *n*-пентана. Выход *n*-пентана увеличивался с повышением температуры реакции и достигал максимального значения (2,1%) примерно при 454°С. Это показывает, что гидрокрекинг представляет собой более сложную реакцию, чем обычный разрыв связей С–С.

n-Пентан подвергается селективному гидрокрекингу до этана и пропана в присутствии изопентана и бензола. При давлениях выше 25 атм образуется также *n*-гексан. Гидрокрекинг *n*-пентана идет вдвое быстрее, чем гидрокрекинг *n*-бутана; энергии активации реакций одинаковы.

Так же избирательно гидрокрекируется *n*-гексан в смеси с 2-метилпентаном и бензолом. Основным продуктом превращения является пропан. При 370°С *n*-гексан реагирует в 50 раз быстрее *n*-пентана. Кажущаяся энергия активации для *n*-гексана составляет всего 15 ккал/моль; она в 2 раза меньше, чем у *n*-пентана. Это различие хорошо согласуется с разностью в E_a , найденной для этих углеводородов на том же цеолите в отсутствие гидрирующего компонента.

В работе [18] описан селективный гидрокрекинг на бифункциональных катализаторах — Zn-, PЗЭ- и H-формах эрионита и других цеолитов, содержащих 0,5% Pd. Перед опытами образцы восстанавливали в токе водорода при 454°С и подвергали сульфидированию в потоке сырья, в которое вводили 0,25% CS_2 . Гидрокрекингу подвергали фракцию C_5 – C_6 ближневосточной нефти, содержащую менее 10^{-4} % азота и менее 10^{-3} % серы. Реакцию проводили при 400°С и 35 атм. Цеолит Pd-ZnA оказался менее активным, но более селективным по сравнению с соответствующими природными и синтетическими эрионитами. Эрионит и редкоземельный эрионит были более активными, чем H-эрионит в Zn-форме; на редкоземельном образце реакция проходила более селективно. Все же на каждом катализаторе гидрокрекингу подвергалось некоторое количество разветвленных углеводородов. Неполную селективность действия катализатора авторы работы [18] объясняют следующими причинами. Во-первых, в данной реакции определенную роль могли сыграть атомы палладия, расположенные на внешней поверхности цеолита или на примесях аморфной фазы. Во-вторых, неполная селективность может быть обусловлена присутствием сростков оффретита, большие каналы которого доступны

для ряда разветвленных и циклических углеводородов. Вторая причина, видимо, более вероятна.

Клеточный эффект. Реакционная способность, коэффициенты диффузии и многие другие свойства углеводородов одного гомологического ряда обычно непрерывно меняются по мере увеличения длины молекулы. Однако поведение определенных молекул в некоторых цеолитах этому правилу не подчиняется, в таких случаях говорят, что наблюдается клеточный эффект. Хотя это явление было обнаружено для различных цеолитов, в том числе для шабазита, левинита и гмелинита, наиболее подробно оно изучено на примере эрионита и близкого к нему цеолита КТ. Первая статья по этому вопросу появилась в 1968 г. [21], а в последующих работах клеточный эффект был описан более подробно [17, 22]. Приведем три наиболее важных и интересных примера проявления этого эффекта:

- 1) Зависимость коэффициентов диффузии от длины цепи выражается кривой с минимумом при C_8 и максимумом при C_{12} .
- 2) Нормальные углеводороды C_7 , C_8 и C_9 отсутствуют в продуктах крекинга более тяжелых *n*-парафинов.
- 3) По скоростям гидрокрекинга *n*-гексан, *n*-декан и *n*-ундекан значительно превосходят *n*-октан.

Диффузия. Горринг [22] исследовал диффузию *n*-парафинов в цеолите КТ. Согласно рентгенографическим данным, использованный им образец был практически чистым оффретитом без значительных примесей аморфного вещества. Судя по слабому дополнительному рефлексу «л» в образце присутствовало от 2 до 5% прорастаный эрионита. Цеолит содержал 13,9% калия, 0,07% натрия, 16,5% окиси алюминия и 69,5% кремнезема. На электронно-микроскопических снимках были видны одинаковые, почти цилиндрические кристаллы длиной в среднем 2,9 мкм и диаметром 0,65 мкм. Перед опытами над цеолитом пропускали в течение 6 ч при 550°С ток сухого гелия. Скорости диффузии определяли весовым методом. Во всех опытах использовали один и тот же образец. Коэффициенты диффузии вычисляли путем сравнения экспериментальных результатов с теоретической моделью радиальной диффузии в однородном цилиндрическом кристалле. Данные, полученные при 300°С, приведены на рис. 12-2. На кривой зависимости коэффициентов диффузии от длины цепи при C_8 наблюдается минимум, при C_{12} — максимум. Молекулы *n*-октана диффундируют значительно медленнее по сравнению как с более короткими (C_2 – C_7), так и с более длинными (C_9 – C_{14}) молекулами. В то же время скорость диффузии *n*-ундекана и *n*-додекана значительно выше, чем у любых других *n*-парафинов, за исключением этана. Так, например, при 300°С *n*-додекан диффундирует в 6 раз быстрее пропана, а коэффициенты диффузии *n*-октана и *n*-додекана различаются между собой больше, чем на два порядка. Таким образом, молекулы *n*-парафинов с 11 и 12 атомами углерода в цепи легко проникают во входные окна этого цеолита, а доступ более коротких и более длинных молекул туда за-

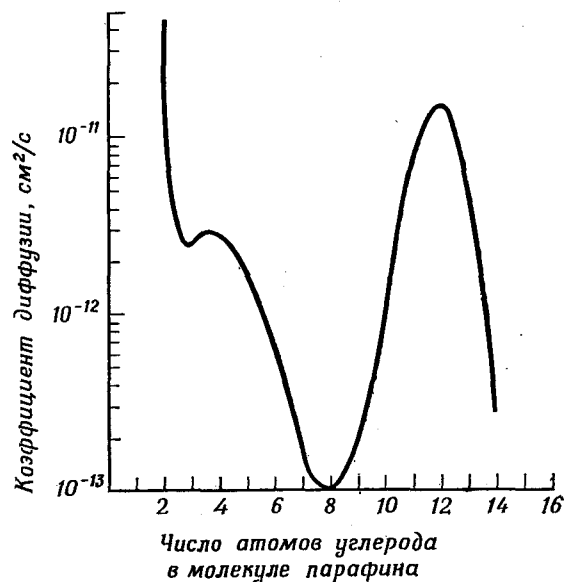


Рис. 12-2. Коэффициенты диффузии нормальных парафинов в цеолите КТ при 300°С [22].

труднен. Подобная картина наблюдается в широком температурном интервале, вплоть до 450°С. Результаты работы Горринга отчетливо демонстрируют компенсационный эффект: предэкспоненциальный множитель и величина энергии активации диффузии увеличиваются или уменьшаются одновременно.

Гидрокрекинг. Чен и Гарвуд [17] сопоставили скорости гидрокрекинга различных *n*-парафинов на бифункциональном катализаторе на основе эрионита, который обладал как крекирующей, так и гидрирующей активностью. На этот катализатор подавали три фракции многокомпонентных смесей *n*-парафинов: C₅–C₈, C₈–C₁₆ и C₁₁–C₁₅. Реакцию проводили в следующих условиях: температура 399–482°С, давление 14–137 атм, объемная скорость подачи сырья 2, 8 и 14; молярное соотношение H₂:углеводород 2, 30 и 27. Полученная зависимость относительной константы скорости реакции от длины углеводородной цепи показана на рис. 12-3. На кривой видны два максимума при C₆ и C₁₀–C₁₁ и один минимум при C₈.

Распределение продуктов крекинга. Чен, Лакки и Мауэр [21] опубликовали данные по крекингу различных *n*-парафинов (*n*-C₁₀, *n*-C₁₂, *n*-C₁₄, *n*-C₁₆, *n*-C₂₂, *n*-C₂₃ и *n*-C₃₆) в токе гелия на эрионите с размером частиц 30/60 меш. Температура реакции составляла 316 или 340°С, парциальное давление углеводородов 100 мм рт. ст., длительность контакта сырья с катализатором 1–3 с. Степень превращения достигала 5–30%. Продуктами реакции были только *n*-парафины.

На рис. 12-4 сравнивается состав продуктов крекинга *n*-докозана (*n*-C₂₂H₄₆), проведенного на эрионите и редкоземельной форме цеолита X. Интересно проследить, как проявляется клеточный эффект на эрионитном катализаторе: среди продуктов крекинга отсутствуют *n*-углеводороды C₇, C₈ и C₉. Подобная закономерность характерна и для других углеводородов, кроме *n*-гексадекана.

Эти результаты приводят к следующим выводам:

а) В эрионите и в цеолите КТ некоторые крупные *n*-углеводороды диффундируют значительно быстрее, чем более мелкие молекулы. Этот вывод является несколько неожиданным, так как известно, что в широкопористых катализаторах коэффициенты диффузии непрерывно уменьшаются пропорционально возрастанию величины, равной корню квадратному из молекулярного веса углеводорода.

б) Коэффициенты диффузии *n*-парафинов в цеолите КТ по крайней мере на 5 порядков ниже, чем в широкопористых катализаторах (т. е. 10⁻¹⁰–10⁻¹⁴ см²/с в КТ и 10⁻¹–10⁻⁵ см²/с в широкопористых катализаторах) [21]. Главную роль в диффузии *n*-парафинов внутри кристаллов цеолитов играют взаимодействия этих молекул с каркасом и с катионами. Между собой адсорбированные молекулы взаимодействуют слабо.

в) Взаимодействие между каркасом и молекулами углеводородов значительно усиливается в тех случаях, когда длина молекул совпадает с размером внутренних полостей цеолитов. Так, у *n*-октана, который среди парафиновых углеводородов отличается самым низким коэффициентом диффузии и самой низкой скоростью гидрокрекинга, длина молекулы составляет 12,82 Å, т. е. почти точно соответствует размеру большой полости эрионита. При диффузии *n*-октана большие полости эрионита играют роль энергетических ловушек, и молекулы этого углеводорода, попадая в тесное окружение атомов каркаса, резко теряют свою подвижность.



Рис. 12-3. Скорости гидрокрекинга нормальных парафинов на бифункциональном эрионитном катализаторе [17].

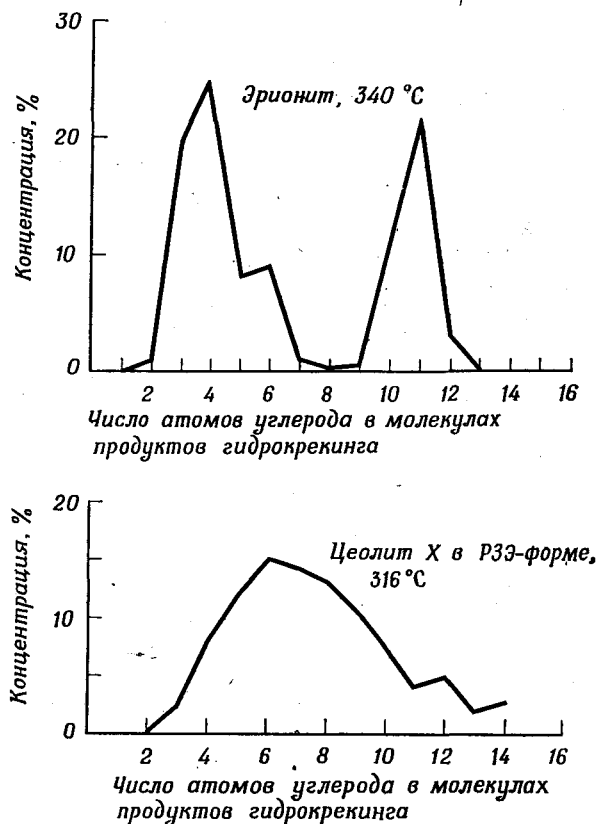


Рис. 12-4. Распределение продуктов при крекинге *n*-докозана [21].

г) Молекулы с более чем 7 атомами углерода в цепи слишком велики и не могут разместиться в одной полости. Частично они занимают и соседнюю полость. По сравнению с молекулами меньших размеров они диффундируют быстрее.

д) Длина молекулы *n*-додекана (17,85 Å) точно соответствует параметру *a* элементарной ячейки. Если молекула направлена вдоль оси *a*, то ее окружают три 8-членных кольца, что и обеспечивает ей максимальную подвижность.

е) Характер изменения скорости реакции *n*-парафинов на цеолитах, проявляющих клеточный эффект, для углеводородов с различным числом атомов углерода соответствует характеру изменения коэффициента диффузии.

ж) Коэффициенты диффузии влияют и на состав продуктов крекинга. В начальный период реакции длинные молекулы парафинов крекируются до смеси более легких углеводородов, соотношение

которых соответствует составу продуктов крекинга на широкопористых катализаторах. Образующиеся при этом нормальные углеводороды C_7 , C_8 и C_9 прочно удерживаются большими полостями эрионита. Поскольку эти углеводороды диффундируют примерно в сто раз медленнее, чем углеводороды с большей или меньшей длиной углеродной цепи, то и находятся внутри цеолита значительно большее время. В результате они подвергаются дальнейшим превращениям до углеводородов C_3 и C_4 . Другие продукты крекинга — нормальные углеводороды C_{11} и C_{12} — быстро диффундируют к поверхности кристаллов эрионита и, таким образом, не подвергаются более глубокому крекингу.

Молекулярно-ситовые эффекты в каталитических реакциях на цеолитах типа морденита

Каркас морденита характеризуется системой пор, параллельных вертикальной оси, он также отличается высокой термостабильностью и устойчивостью к действию неорганических кислот. В водородной форме морденита имеются сильные центры Бренстеда и Льюиса [23]. Концентрация потенциально способных к обмену протонов у Н-морденита составляет от 4 до 5 мэкв на 1 м² поверхности [24]. Хотя водородная форма цеолита Y содержит приблизительно в два раза больше центров, которые можно рассматривать как кислотные, Н-морденит более активен в крекинге *n*-гексана и других нормальных углеводородов, очевидно, потому, что кислотные центры более сильные [15, 22].

Крекинг и гидрокрекинг. В декартенированный морденит можно ввести палладий или платину. Получаемые при этом Pd- или Pt-Н-мордениты проводят гидрокрекинг нормальных парафинов и циклопарафинов с большей активностью, чем соответствующие катализаторы на основе цеолитов типа Y. Авторы работы [24] показали, что вне зависимости от состава исходной смеси в результате гидрокрекинга образуются главным образом пропан, изобутан и изопентан. Нормальные парафины реагируют с большей скоростью, чем циклопарафины. Однако, если подвергать крекингу бинарные смеси циклических и неразветвленных алканов C_{10} , то в первую очередь расщепляются циклические углеводороды, так как присутствие циклического углеводорода полностью исключает доступ *n*-декана к любому активному центру в каналах морденита [25]. В то же время, если с Pd- или Pt-Н-морденитами взаимодействуют смеси более тяжелых *n*-парафинов и других углеводородов, то такие катализаторы проявляют избирательность к нормальным или слаборазветвленным парафинам [24]. Подобные каталитические свойства могут в принципе найти промышленное применение при депарафинизации высококипящих нефтяных фракций, проводимой с целью снижения темпе-

ратур застывания дизельных и моторных топлив, смазочных масел, наполнителей, пластификаторов и церезинов [24]. В зависимости от качества сырья и требуемой степени депарафинизации гидрокрекинг проводят при давлении от 18 до 170 атм и температуре от 230 до 510°С. Основными продуктами превращения высококипящих парафинов являются пропан, изобутан и изопентан.

Во многих низкосернистых фракциях сырой нефти содержится много парафинов. Одним из способов получения высококачественных дизельных и моторных топлив из такого сырья является каталитическая депарафинизация. Некоторые виды сырья, например ливийская нефть, отличаются повышенным содержанием натрия и поэтому могут дезактивировать кислотные центры катализатора. Удалить натрия можно, перегнав сырую нефть под вакуумом, а вакуумный дистиллят, выкипающий при 350–550°С, подвергнуть каталитической депарафинизации. Фракция 350–550°С на $\frac{1}{2}$ состоит из твердых парафинов, три четверти которых составляют *n*-парафины. Каталитическая депарафинизация на Pt-H-мордените снижает температуру застывания с 45 до -1—+15°С. Поскольку остаток после вакуумной дистилляции содержит всего 3% твердых парафинов, его можно смешивать с депарафинизованной фракцией 350–550°С для получения фракций с низкой температурой застывания и малым содержанием серы, используемых для производства моторных топлив [24]. Аналогичным способом можно получать маловязкие дизельные топлива.

Обычно при получении смазочных масел твердые углеводороды удаляют растворителями. Каталитическая депарафинизация на мордените приводит к расщеплению слаборазветвленных, в основном монометилированных парафинов и к снижению индекса вязкости. Если же сырье вначале депарафинизировать на мордените, а затем твердые углеводороды проэкстрагировать растворителями, то удаление *n*-парафинов будет еще более эффективным, а нефтепродукты будут получаться прозрачными и устойчивыми к помутнению. Полученные в результате такого двухступенчатого процесса масла не требуют дополнительной очистки. Такую же схему можно применить для переработки более легких смазочных масел, в которых твердые углеводороды представлены главным образом *n*-парафинами [24].

При получении высококипящих смазочных масел нефтяные фракции обогащаются вязкими микрокристаллическими углеводородами. Присутствие небольшого количества *n*-парафинов уменьшает вязкость этих компонентов, однако *n*-парафины можно селективно удалить с помощью Pt- или Pd-H-морденитов. Подобным же образом селективный гидрокрекинг примесей *n*-парафинов позволяет снизить температуру застывания компрессорных и трансформаторных масел и тем самым улучшить их качество.

Деалюминированные мордениты. Из каркаса морденита можно удалить значительную часть алюминия, обрабатывая этот цеолит

растворами кислот. Такая кислотная обработка увеличивает эффективный диаметр каналов и, следовательно, облегчает диффузию реагентов и продуктов каталитических превращений между поверхностью и активными центрами [25]. Деалюминирование может изменить и молекулярно-ситовые свойства цеолита. Так, установлено, что по мере увеличения глубины деалюминирования снижается избирательность H-морденита по отношению к продуктам реакции [26]. В частности, крекинг *n*-гексана на исходном H-мордените сопровождается образованием главным образом *n*-пропана, тогда как крекинг на деалюминированном цеолите дает равные количества пропана и изобутана. Поскольку наличие кислотности связывают с присутствием в цеолитах ионов алюминия, число кислотных центров по мере деалюминирования снижается. Таким образом, деалюминирование влияет на каталитическую активность двояко: облегчает диффузию и снижает общее число кислотных центров. Суммарный эффект заранее предсказать трудно, особенно если размеры молекул реагентов и продуктов близки к диаметрам пор цеолитов. В таких случаях даже небольшие изменения структуры приводят к значительному изменению селективности. По данным работы [27], соединения, образующиеся при превращении 1-метил-2-этилбензола на деалюминированном H-мордените, отличаются высоким соотношением продуктов изомеризации и дезалкилирования. Образец исходного H-морденита проявляет обратную селективность (табл. 12-5).

Первой стадией кислотных каталитических реакций алкилбензолов является протонирование ароматических колец. Согласно данным работ [28, 29], изомеризация и дезалкилирование протекают через стадию образования общего протонированного промежуточного соединения. Направление следующей стадии зависит от того, стабилизируется ли положительный заряд на этильной группе активным центром, связанным с атомом алюминия. Деалюминированный H-мор-

Таблица 12-5

Реакции 1-метил-2-этилбензола на H-мордените при 360°С [27]

Реакции	Степень превращения (мол.%) на мордените	
	исходном	деалюминированном (0,1% Al ₂ O ₃)
Дезалкилирование до толуола	14,2	0
Дезалкилирование до этилбензола	1,9	0
Дезалкилирование до ксилолов	2,0	0
Изомеризация до 1-метил-3- и 1-метил-4-этилбензолов	41,2	47
Диспропорционирование до моно- и триалкилбензолов (трансалкилирование)	0,2	1

денит, использованный в работе [27], содержал всего 0,1% Al_2O_3 . При такой концентрации алюминия тетраэдры AlO_4 изолированы друг от друга и сильного взаимодействия между ними не происходит. Соответственно мала и вероятность реакции дезалкилирования на таком катализаторе.

Такое объяснение вполне допустимо. Однако в опытах, описанных в работе [27], активность определяли импульсным методом, поэтому продукты реакции трансалкилирования можно было принять за продукты дезалкилирования. Образованные при трансалкилировании триалкилбензолы могли адсорбироваться на многочисленных сильных кислотных центрах исходного H-морденита, поэтому их отсутствие в продуктах элюирования совсем не означает того, что они не образуются. Данные табл. 12-5 говорят также о сравнительно высоком (2%) содержании ксилолов в продуктах реакции, что также подтверждает вероятность протекания трансалкилирования. Известно, что при каталитическом превращении метилэтилбензолов на кислотных центрах ксилолы образуются в результате обмена алкильных групп; эта реакция является побочной реакцией трансалкилирования [30]. Выяснить данный вопрос могли бы помочь эксперименты, проведенные в проточном реакторе, или более полный анализ продуктов, в том числе углеводородов $C_1 - C_2$. Однако ценность проведенного исследования заключается в том, что оно отчетливо показало существование значительного различия в избирательности действия между водородной формой и dealюминированным морденитом.

Na- и Ca-мордениты. Введение катионов металлов уменьшает эффективный радиус пор H-морденита. Анализ хроматографических кривых показал, что коэффициент диффузии углеводородов $C_1 - C_4$ в Na-мордените примерно на порядок ниже, чем в декатионированном образце [31]. Установлено, что скорости диспропорционирования толуола и изомеризации *o*-ксилола на мордените в H- и Be-форме значительно выше, чем на Ca- или Se-образцах [32]. Крупные катионы кальция и церия выступают в каналы морденита и почти полностью подавляют диффузию молекул толуола или ксилола.

В Na-мордените поры еще уже. Эта его особенность была использована для селективного гидрирования этилена в присутствии пропилена [4]. Ни один из известных в настоящее время цеолитов не в состоянии селективно разделять смесь этилена и пропилена. Na-морденит позволяет разделять смесь пропана с этаном. Поэтому, если провести гидрирование смеси этилена и пропилена до этана и пропана, то полученную смесь уже можно разделить. Каналы морденита доступны для пропилена, но продукт гидрирования — пропан — диффундировать к поверхности не может. Селективный катализатор гидрирования был получен в несколько этапов. Вначале Na-форму декатионировали и увеличили тем самым эффективный диаметр пор примерно до 9 Å. Затем в каналы ввели платину

в виде комплексных катионов $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$, а после этого повторным обменом перевели цеолит в Na-форму. Полученный образец прогревали на воздухе при 450°C. Активные Pt-центры, расположенные на внешней поверхности кристаллитов морденита, обратимо дезактивировали трифенилфосфином. Молекула трифенилфосфина слишком велика для диффузии внутри пор, поэтому воздействию этого соединения подвергались только атомы платины, локализованные на внешней поверхности. Обычно гидрирование этилена и пропилена на платиновых катализаторах, не обладающих молекулярно-ситовыми свойствами, идет с одинаковой скоростью, но Pt-морденитный катализатор проявляет активность лишь по отношению к этилену. Это было выявлено в следующем опыте. На Pt-морденитный катализатор подавали эквимольную смесь этилена и пропилена и водород в соотношении 1:12. При 260°C степень превращения этилена составила 28,1% этилена, а степень превращения пропилена не достигла и 0,1%. Поры этого катализатора доступны для молекул пропилена, и поэтому часть пропилена может превратиться в каналах морденита в пропан. Пропан не в состоянии диффундировать к поверхности, поэтому он дегидрируется на доступных для него центрах, и в результате устанавливается стационарная концентрация пропана, определяемая равновесным соотношением пропана и пропилена. Поэтому катализатор гидрирования этилена сохраняет активность достаточно долго.

Селективность, связанная с размером переходного комплекса (цеолиты типа морденита и CaA)

Иногда каталитическая реакция принципиально может развиваться по нескольким направлениям, причем некоторые из них связаны с образованием промежуточных комплексов, размер которых превышает эффективный диаметр каналов или полостей. Если при этом реагенты и соединения, образующиеся в результате реакций, могут беспрепятственно диффундировать в порах, то реакции над таким катализатором будут развиваться только в направлениях, требующих образования комплексов меньших размеров. Приведем два примера.

Селективное трансалкилирование алкилбензолов. В равновесной смеси изомеров триалкилбензола преобладают симметричные изомеры [33]. На катализаторах с сильными кислотными центрами, которые отличаются сильной изомеризирующей способностью, в процессе трансалкилирования *o*-диалкилбензолов образуются значительные количества симметричных триалкилбензолов. В присутствии слабоизомеризирующих катализаторов образуются лишь некоторые изомеры триалкилбензола. Исследование изомеризации алкилбензолов на H-мордените — активном катализаторе процессов изомериза-

ции — показало, что в продуктах превращения отсутствуют симметричные триалкилбензолы [34, 35]. Эти результаты были получены при пропускании 1-метил-2-этилбензола в проточной установке. Реакция проводилась при атмосферном давлении, молярном соотношении водорода и метилэтилбензола от 3 до 5, объемной скорости подачи жидкого сырья от 8 до 16 и длительности контакта с катализа-

Таблица 12-6

Распределение изомеров диметилэтилбензола и метилдиэтилбензола в продуктах трансалкилирования 1-метил-2-этилбензола [34]

Катализатор	Н-Морденит	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Декатионированный цеолит Y	Равновесное распределение
Температура, °C	204	315	204	315
Диметилэтилбензолы				
1,2-диметил-3-этилбензол	2,72	3,3	2,76	3,2
1,2-диметил-4-этилбензол	66,14	8,9	5,17	20,9
1,3-диметил-2-этилбензол		2,8	3,28	1,9
1,3-диметил-4-этилбензол	18,53	28,6	27,59	16,4
1,3-диметил-5-этилбензол	0,24	19,6	16,08	33,7
1,4-диметил-2-этилбензол	12,37	36,8	45,12	23,9
Метилдиэтилбензолы				
1-метил-2,3-диэтилбензол	0,40			0,8
1-метил-2,4-диэтилбензол	37,24	30,7	32,23	20,3
1-метил-2,5-диэтилбензол	55,33	28,9	29,44	21,2
1-метил-2,6-диэтилбензол	1,82			1,1
1-метил-3,4-диэтилбензол	4,86	9,8	7,02	9,8
1-метил-3,5-диэтилбензол	0,35	30,6	31,31	46,8
Содержание изомеризованных метилэтилбензолов в смеси метилэтилбензолов, %	20,7	11,0	18,6	
Общее содержание диметилэтилбензолов в смеси, мол. %	0,11	0,03	0,54	
Общее содержание метилдиэтилбензолов в смеси, мол. %	0,39	0,45	10,50	

тором 20 мин. В табл. 12-6 показан состав, полученный на Н-мордените (0,99% Na, SiO₂/Al₂O₃ = 10) на промышленном алюмосиликатном катализаторе крекинга и декатионированном цеолите Y.

Основными реакциями 1-метил-2-этилбензола являются изомеризация до 1-метил-3- и 1-метил-4-этилбензолов и трансалкилирование до толуола и метилдиэтилбензолов или до этилбензола и диметилэтилбензолов.

Принято считать, что трансалкилирование протекает через стадию образования промежуточного соедине-

ния типа 1,1-дифенилалкана [36, 37]. Основной компонент равновесной смеси-изомеров метилдиэтилбензолов — симметричный триалкилбензол 1-метил-3,5-диэтилбензол (46,8% при 315°С), а среди изомерных диметилбензолов преобладает 1,3-диметил-5-этилбензол (33,5% при 315°С). Симметричные триалкилбензолы образуются из *o*-диалкилбензолов либо в результате изомеризации диалкилбензолов и последующего трансалкилирования, либо в результате изомеризации одного из образующихся изомеров триалкилбензола (рис. 12-5). На рис. 12-6 и 12-7 приведены кривые зависимости относительного содержания 1,3-диметил-5-этилбензола и 1-метил-3,5-диэтилбензола от глубины изомеризации метилэтилбензола. Эти кривые показывают, что относительное содержание тех изомеров триалкилбензола, которые не образуются путем прямой изомеризации 1-метил-2-этилбензола, определяются глубиной изомеризации метилэтилбензола [33]. Как следует из рис. 12-6 и 12-7, на декатионированном цеолите Y и аморфном алюмосиликате (которые на рисунках обозначены как другие кислотные катализаторы) концентрации симметричных триалкилбензолов приближаются к равновесным значительно быстрее, чем концентрации метилэтилбензолов. Это означает, что высокая концентрация симметричных триалкилбензолов устанавливается уже при относительно низких (например, 11%) степенях изомеризации метилэтилбензола, а когда глубина изомеризации достигает 60% относительные концентрации триалкилбензолов практически соответствуют равновесным соотношениям этих изомеров.

На Н-мордените скорость образования симметричных изомеров триалкилбензола значительно ниже скорости изомеризации метил-

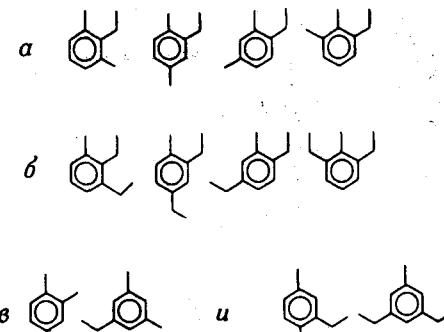


Рис. 12-5. Изомеры триалкилбензолов.

a — диметилэтилбензолы, образующиеся непосредственно из 1-метил-2-этилбензола в результате трансметилирования; *b* — метилдиэтилбензолы, образующиеся непосредственно из 1-метил-2-этилбензола в результате трансэтилирования; *в* — изомеры, образующиеся либо в результате изомеризации 1-метил-2-этилбензола и последующего трансалкилирования, либо в результате изомеризации одного из приведенных выше изомеров.

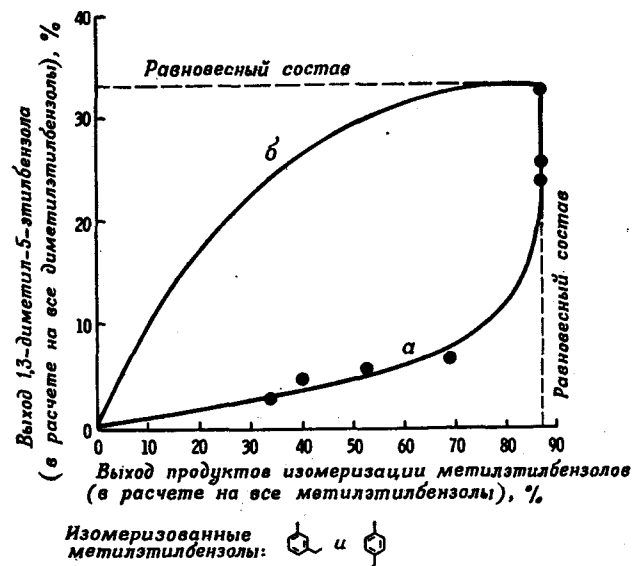


Рис. 12-6. Выход 1,3-диметил-5-этилбензола при кислотном каталитическом трансметилировании 1-метил-2-этилбензола на Н-мордените (а) и на нецеолитном кислотном катализаторе (б) [35].

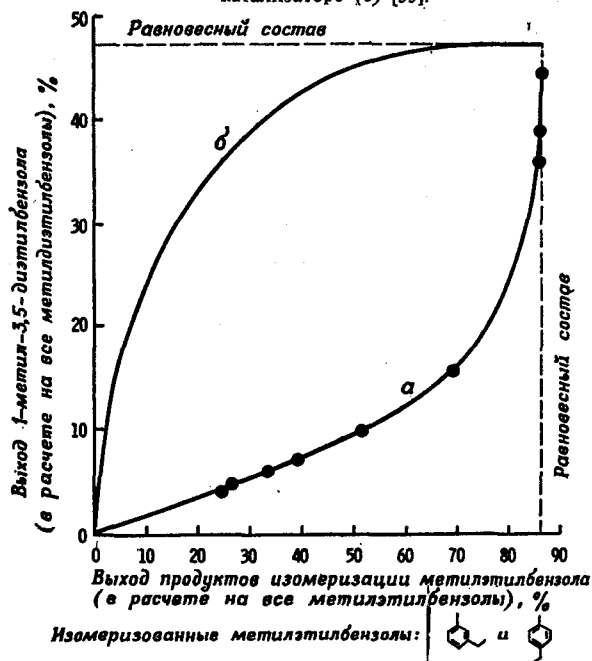


Рис. 12-7. Выход 1-метил-3,5-диэтилбензола при кислотном каталитическом трансэтировании 1-метил-2-этилбензола на Н-мордените (а) и на кислотном нецеолитном катализаторе (б) [35].

этилбензола. При небольших степенях общей конверсии в смеси почти полностью отсутствуют симметричные триалкилбензолы. Только после того, как изомеризация продолжается в течение периода, достаточного для достижения равновесных соотношений метилэтилбензолов, концентрация симметричных триалкилбензолов также приближается к равновесной. Это показывает, что в мордените образование симметричных триалкилбензолов путем трансалкилирования затруднено.

Следовательно, можно сделать вывод, что симметричные триалкилбензолы в порах Н-морденита не могут образоваться, поскольку предшествующее симметричным изомерам промежуточное соединение типа дифенилметана или другой переходный комплекс не смогли бы разместиться в каналах этого цеолита [38]. В то же время переходные комплексы,

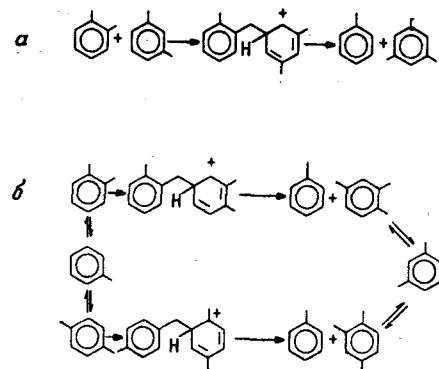


Рис. 12-8. Образование симметричных триалкилбензолов из диалкилбензолов [35].

а — прямое трансалкилирование на кислотных нецеолитных катализаторах; б — трансалкилирование с образованием асимметричных триалкилбензолов и последующая изомеризация через внутримолекулярный 1,2-сдвиг на Н-мордените.

Таблица 12-7

Превращение мезитилена и гемимеллитола на Н-мордените и декаатионированном цеолите Y [35] (315°C, Н₂; углеводород=3(молярное), V₀=8)

Состав продуктов, мол. %	Гемимеллитол		Мезитилен
	Н-морденит	декаатионированный цеолит Y	Н-морденит
Бензол	0,09	0,09	0,06
Толуол	2,25	3,39	2,37
Ксилолы	20,35	25,31	19,38
Триметилбензолы	56,46	48,44	57,21
Тетраметилбензолы	20,85	22,77	20,98
Распределение изомеров			
o-Ксилол	22	22	22
m-Ксилол	57	58	55
p-Ксилол	21	20	23
Гемимеллитол	8,1	7,6	7,7
Псевдокумол	63,5	64,1	60,5
Мезитилен	28,4	28,3	31,8

из которых образуются другие изомеры триалкилбензола, занимают меньший объем, и поэтому они на стерические препятствия не наталкиваются.

Симметричные триалкилбензолы на морденитах в конечном счете все же образуются, но в результате внутримолекулярной изомеризации других изомеров триалкилбензола; скорость этого процесса довольно мала. При температуре выше 200°С изомеризация полиалкилбензолов протекает главным образом в результате внутримолекулярных 1,2-сдвигов [30]. Оба возможных пути образования симметричных триалкилбензолов показаны на рис. 12-8.

Молекулы симметричных триалкилбензолов примерно на 0,5–1 Å шире, чем молекулы других изомеров этого соединения. Можно предположить, что медленная скорость их образования связана с трудностями диффузии этих молекул в порах, однако экспериментальные данные по изомеризации 1-метил-2-этилбензола, на которых мы уже останавливались [35], подобную избирательность в отношении продуктов исключают. Результаты, приведенные в табл. 12-7, показывают, что изомеризация и трансалкилирование 1,2,4-триметилбензола идет с почти одинаковой начальной скоростью как на Н-мордените, так и на декатионированном цеолите типа Y.

Практически одинакова и степень превращения 1,2,4-триметилбензола в мезитилен (1,3,5-триметилбензол) на этих катализаторах. Это подтверждает возможность образования симметричного триалкилбензола путем внутримолекулярной изомеризации и возможность его диффузии в порах. Больше того, мезитилен и гемимеллитон

Таблица 12-8

Образование симметричных триалкилбензолов на активированном Н-мордените [34]

Состав продуктов	Температура реакции, °С		
	204 ^a	204 ^b	343 ^b
Степень изомеризации метилэтилбензолов, %	20,71	0,04	15,8
Продукты трансэтилирования; мол. %	0,78	0,09	0,108
Содержание продуктов трансметилирования, мол. %	0,21		0,012
Содержание 1,3-диметил-5-этилбензола во фракции диметилэтилбензолов	0,2		4,5
Содержание 1-метил-3,5-диэтилбензола во фракции метилдиэтилбензолов, %	0,4		0,8

^a Катализатор активирован при 482°С.

^b Катализатор дезактивирован при 842°С.

почти не отличаются друг от друга по степени превращения в продукты изомеризации и трансалкилирования на Н-мордените (табл. 12-7). Очень похоже и распределение образующиеся продуктов по составу; так, оба углеводорода образуют почти одинаковое количество псевдокумола (1,2,4-триметилбензола), что также говорит об отсутствии значительных затруднений для диффузии мезитилена в порах Н-морденита. О свободном перемещении молекул мезитилена в каналах морденита говорит также сравнение скоростей изомеризации *o*-ксилола и мезитилена на менее активном природном Н-мордените при 315°С. Более мелкие молекулы *o*-ксилола изомеризуются медленнее, чем мезитилен; при 315°С степень превращения составляет соответственно 2,2 и 8,6% [35].

Свои молекулярно-ситовые свойства Н-морденит сохраняет и после термической дезактивации. После термообработки при 842°С активность образца Н-морденита составила всего 0,2% исходной, тем не менее изомеризация на этом катализаторе при 343°С проходила с такими же степенями превращения, как и на исходном Н-мордените при 204°С. Данные табл. 12-8 приводят к выводу, что оставшееся в катализаторе небольшое число активных центров имеют примерно такую же селективность, как и до дезактивации цеолита. Это указывает на то, что дезактивация Н-морденита при 842°С вызвана последовательным уменьшением числа активных центров, а не полным изменением их природы или разрушением кристаллической структуры.

В некоторых случаях, например при алкилировании бензола олефинами, селективность каталитического действия Н-морденита в значительной степени связана с тем, что сравнительно узкие каналы цеолита ограничивают размеры промежуточных соединений и это препятствует образованию некоторых продуктов. Так, Бекер, Карге и Штройбель [39] показали, что при алкилировании бензола этиленом в алкилате содержится больше *m*-, чем *n*-диэтилбензола, а при использовании в качестве алкилирующего агента пропилена алкилат обогащается *пара*-изомером [39]. Состав продуктов приведен в табл. 12-9.

При 300 К термодинамически равновесная смесь содержит 3% *o*-, 69% *m*- и 28% *n*-диэтилбензола. Судя по данным табл. 12-9, соотношение *мета*- и *пара*-изомеров близко к равновесному, а *o*-изомер не образуется. (*o*-Диэтилбензол был бы обнаружен, если бы он содержался в количестве >0,1%.) В результате можно сделать следующие выводы:

1) При любом начальном соотношении изомеров диэтилбензола — продуктов алкилирования бензола этиленом — изомеризация пространственно относительно не затруднена и наблюдаемый состав продуктов очень близок к равновесному.

2) При алкилировании бензола пропиленом стерические факторы

Таблица 12-9

Распределение (%) продуктов алкилирования бензола при 100°C [39]

Продукты реакции	Алкилирующий агент	
	этилен	пропилен
Этилбензол	93,5	
<i>m</i> -Дизтилбензол	3,7	
<i>p</i> -Дизтилбензол	2,8	
Кумол		60,9
<i>m</i> -Диизопропилбензол		9,6
<i>p</i> -Диизопропилбензол		25,9

играют большую роль в распределении продуктов по составу. Равновесная смесь диизопропилбензолов при 300 К содержит 68% *m*- и 32% *p*-изомера, а *o*-изомер там практически отсутствует. Полученное соотношение *meta*- и *para*-изомеров, равное 0,37, очень далеко от равновесного (2,1). Молекула *m*-диизопропилбензола ($9,0 \times 7,4 \times 6,3$ Å) слишком велика для каналов морденита, и поэтому образование этого изомера затруднено стерически.

Селективное гидробромирование α -олефинов. Другим примером селективности, связанной с влиянием размеров переходного комплекса, является присоединение бромистого водорода к α -олефинам против правила Марковникова. Эта реакция протекает над цеолитами, аморфным алюмосиликатом и силикагелем. В присутствии алюмосиликата и силикагеля с большой удельной поверхностью реакция проходит через стадию образования ионов карбония с кислотными центрами на поверхности катализатора и в соответствии с правилом Марковникова приводит к получению β -бромзамещенных углеводородов. Вместе с тем Феттерли и Кетитц [40] показали, что на цеолите СаА присоединение брома идет против правила Марковникова. Добавление *n*-гептана ускоряет реакцию и позволяет проводить ее, суспендируя катализатор в органических реактантах. В литературе описано каталитическое присоединение HBr против правила Марковникова к бутену-1, гексену-1, октену-1, децену-1, додецену-1, гексадецену-1, гексадиену-1,5, октадиену-1,7 и 1-ацетоксибутену-3. При взаимодействии с диолефинами образуются как монозамещенные 1-бромолефины, так и двузамещенные α , ω -алканы. 1-Ацетоксибутен-3 дает главным образом 1-ацетокси-4-бромбутан (88–89%), 1-ацетокси-3-бромбутан (6–7%) и 1,4-дибромбутан (4–6%). Наибольший интерес представляет высокая селективность превращения разветвленных углеводородов. Так, 3,3-диметилбутен-1 с 64%-ной селективностью дает 1-бром-3,3-диметилбутан, из 3-этилпентена-1 с 70%-ной селективностью получается 1-бром-3-этилпентан, при взаимодействии с HBr

винилциклогексан на 90% превращается в продукт присоединения брома к концевому С-атому, а из изобутилена образуются продукты, в которых содержание изобутилбромида составляет 70%. Все эти олефины при взаимодействии с HBr на силикагеле превращались исключительно в β -бромзамещенные продукты.

Хотя линейные олефины свободно диффундируют в порах цеолита СаА, входные окна этого цеолита, диаметр которых равен 5 Å, недоступны для любых разветвленных олефинов и их бромпроизводных. То, что бромирование этих разветвленных олефинов происходит с селективным образованием продуктов присоединения против правила Марковникова, показывает возможность взаимодействия с активными центрами при неполном проникновении реагирующих молекул во внутрикristаллическое пространство. Если π -электроны двойной связи в состоянии достичь каталитически активных центров, реакция может происходить в устьях пор.

Описанное присоединение против правила Марковникова характерно только для бромистого водорода, оно происходит лишь на цеолите СаА. Попытки использовать другие реагенты (например, хлористый или иодистый водород, сероводород, уксусную кислоту, метиловый спирт или воду) для присоединения к α -олефинам оказались неудачными, так же как и безрезультатным был поиск других цеолитов (КА, NaA, цеолитов типа X), способных катализировать присоединение бромистого водорода против правила Марковникова.

Одна из возможных причин такой исключительной селективности заключается в следующем. Образование продукта β -присоединения (т. е. присоединение по правилу Марковникова) протекает через стадию образования переходного комплекса, размер которого превышает диаметр относительно небольших полостей цеолита СаА. Доступное для переходного комплекса пространство допускает лишь присоединение Br к концевому атому углерода, возможно, по той причине, что такой продукт образуется через переходный комплекс меньшего размера и поэтому соответствует размеру полостей. Тем не менее возможен и свободнорадикальный механизм присоединения Br, который сопровождается образованием долгоживущих свободных радикалов брома.

Молекулярно-ситовые свойства фожазитов

Цеолиты типа фожазита имеют сравнительно широкие поры, поэтому примеров селективности каталитического действия этих фожазитов очень мало. Даже такие крупные молекулы, как гексаэтилбензол (молекулярный вес 246, приблизительный диаметр молекулы 10 Å), могут свободно диффундировать в порах редкоземельной формы цеолита X [41]. Тем не менее описано селективное

гидрирование бензола в присутствии триэтилбензолов на Pt-фожазите [42, 43].

Каталитический крекинг. При одинаковой глубине превращения сырья цеолитсодержащие катализаторы крекинга образуют большее количество ароматических соединений, меньше олефинов и кокса по сравнению с обычными крекирующими катализаторами. Некоторые исследователи связывают эти различия с молекулярно-ситовыми эффектами [44]. По мнению авторов работы [44], на начальной стадии крекинг протекает на частичках аморфной матрицы и на внешней поверхности кристаллитов цеолитов, диспергированных в матрице. Олефины, образующиеся в результате первичной реакции — расщепления β -связи, диффундируют в глубь цеолита и превращаются там в парафины и ароматические соединения. Однако молекулы компонентов газойлевых фракций могут легко диффундировать в поры фожазитов, поэтому, как считают авторы работы [45], различие в составе продуктов, образующихся на цеолитах и аморфных алюмосиликатах, связано с различным соотношением скоростей переноса водорода и крекинга.

Обратная селективность. Обратная селективность наблюдается в тех случаях, когда внутри полостей и каналов цеолитов образуются такие крупные молекулы, которые не в состоянии диффундировать к поверхности. В конечном счете подобные соединения заполняют поры и дезактивируют катализатор. С такими явлениями сталкиваются при использовании любых цеолитов. Венуто и Гамильтон [41] определили, какие типы соединений приводят к дезактивации редкоземельного цеолита X в процессе алкилирования бензола этиленом в проточном реакторе непрерывного действия. В жидком алкилате наиболее высококипящие компоненты составляли 0,1%. Они состоят главным образом из полиалкилнафтенных и полиалкилбензолов C_{16} — C_{18} , таких, как гексаэтилбензол. Средний молекулярный вес фракции с температурой кипения выше $305^\circ C$ равен 250. Конденсированные многоядерные ароматические соединения в алкилате обнаружены не были, но смолистые вещества, экстрагированные из катализатора, содержали конденсированные высшие полиалкилароматические соединения. Интересно отметить, что подобные продукты уплотнения могут образоваться и из одного этилена или же при взаимодействии этилена и бензола.

Алкилирование ароматических соединений. Алкилирование толуола метанолом на цеолитах типа Y дает высокие выходы *n*-ксилола. Одно из возможных объяснений таких высоких выходов заключается в том, что в больших полостях фожазита подавляется изомеризация первоначального продукта алкилирования — *n*-изомера. Однако японские исследователи [46—48] считают, что подобная селективность обусловлена различиями в кислотности катализаторов.

Селектоформинг

В селектоформинге используют гидрокрекирующий молекулярно-ситовой катализатор для переработки продуктов каталитического риформинга. Этот процесс разработан в компании Mobil Oil в 1967 г. и с тех пор применяется на ее нефтеперерабатывающих заводах [49, 50]. Бифункциональный цеолитный катализатор содержит в качестве катализатора реакций гидрирования — дегидрирования неблагородный металл. Бифункциональный цеолитный катализатор способен гидрокрекировать нормальные парафины из смесей парафинов и ароматических соединений, не подвергая гидрокрекингу разветвленные или циклические парафины и не затрагивая ароматические соединения. Представление о селективности этого катализатора дают приведенные ниже результаты, полученные при давлении 14 атм, объемной скорости подачи жидкого сырья 4 ч^{-1} и молярном соотношении H_2 : углеводороды, равном 15.

Углеводород	Глубина превращения при крекинге, %	
	$371^\circ C$	$482^\circ C$
<i>n</i> -Гексан	54	92
2-Метилпентан	1	7
Бензол	<1	3

К основным реакциям, которые протекают при риформинге, относятся: дегидрирование циклогексанов и дегидроизомеризация алкилциклопентанов до ароматических углеводородов, изомеризация *n*-парафинов в изопарафины, дегидроциклизация парафинов до ароматических соединений и гидрокрекинг парафинов с образованием пропана и бутанов. В более жестких условиях, когда процесс направлен на получение высокоароматизированного высокооктанового бензина, основной реакцией становится гидрокрекинг парафинов. Гидрокрекинг уменьшает концентрацию *n*-парафинов — низкооктановых компонентов — и способствует улучшению октановых характеристик бензинов. К сожалению, одновременно удаляются и разветвленные парафины, которые относятся к средне- и высокооктановым компонентам. В результате ужесточение режима риформинга сопровождается большими потерями бензиновых дистиллятов. Основное преимущество процесса селектоформинга заключается в том, что он дает возможность повысить октановые числа без значительного сокращения выхода жидких продуктов, поскольку селектоформинг не вызывает деструкции разветвленных парафинов. Продуктом крекинга нормальных парафинов в этом случае является главным образом пропан. В условиях гидрокрекинга на обычных бифункциональных катализаторах содержание *n*-пентана в продуктах возрастает, а при селектоформинге *n*-пентан подвергается гидрокрекингу.

Реакцию над селективным цеолитным катализатором можно про-

водить в последнем реакторе установки риформинга или перерабатывать риформат в специальной установке. В последнем случае продукты риформинга смешивают с водородом (или с водородсодержащим газом), смесь прогревают и подают в реактор с неподвижным слоем катализатора. Продукты селектоформинга охлаждают и разделяют на три фракции: водородсодержащий газ, пропан и высокооктановый бензин. Подобная схема показана на рис. 12-9. Риформингу целесообразно подвергать сырье с конечной температурой кипения ниже 100°С. Основные параметры процесса: температура 316–526°С, давление 8–42 атм, объемная скорость от 1 до 10 ч⁻¹ и молярное соотношение водород:сырье от 1 до 12 [49, 50]. Обычно при этом октановые числа увеличиваются на 2–5 единиц [49]. Если же в ходе селектоформинга октановые характеристики менять не надо, то переработку сырья можно проводить в менее жестких условиях, что позволит повысить общий выход и увеличить время пробега катализатора риформинга. В любых условиях выход пропана растет за счет снижения выходов метана, этана и бутанов. В табл. 12-10 приведены составы продуктов селектоформинга, который проводился с целью улучшения октановых характеристик.

Поскольку селектоформинг затрагивает главным образом нормальные парафины, октановое число головной фракции увеличивается больше, чем у более высококипящих погоннов. После отгонки легкокипящей фракции общее давление паров риформата снижается. Приемистость к ТЭС и чувствительность (т. е. разность между октановыми характеристиками, определенными по моторному и исследовательскому методам) продуктов селектоформинга уменьшаются по сравнению с чистыми риформатами.

Среди других преимуществ процесса можно отметить возрастание производительности установок риформинга и увеличение срока службы катализатора, т. е. снижение расхода платины. Поскольку уменьшение упругости паров продуктов риформинга позволяет получать риформаты с более низкими температурами кипения, в принципе можно повысить выход средних дистиллятов.

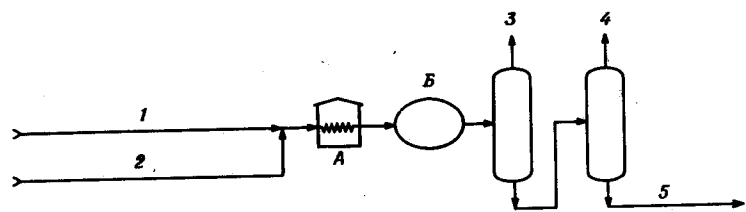


Рис. 12-9. Схема установки гидрокрекинга на узкопористом цеолитном катализаторе [49, 50]. С разрешения The Oil and Gas Journal [Vol. 66, № 47, p. 154 (1968)]. А — печь; Б — реактор. 1 — сырье, 2 — водородсодержащий газ, 3 — газ, 4 — сжиженный газ, 5 — высокооктановый бензин.

Таблица 12-10

Переработка риформата путем селектоформинга^а [49]

Углеводород	Состав риформата, %	Состав продуктов селектоформинга, %
Метан, этан, Н ₂	13,6	16,6
Пропан	10,8	15,5
Бутаны	10,8	8,9
n-Пентан	7,0	3,9
Изопентан	8,7	8,0
Гексан и высшие n-парафины	2,6	1,3
С ₆ и высшие разветвленные парафины и ароматические соединения	46,5	45,8
Октановое число фракции С ₅ + (без добавки ТЭС)	96,5	99,5

^а С разрешения The Oil and Gas Journal [Vol. 66, № 47, p. 154(1968)].




Еще большие возможности для увеличения выходов продуктов и повышения стабильности катализаторов открывает применение комбинированного метода переработки сырья. Так, по данным работы [51], процесс селектоформинга, разработанный Mobil Oil Corp., удалось объединить с так называемым рениформингом, предложенным компанией Chevron Research Co. Рениформинг — новый вариант риформинга, в котором используется высокоселективный и стабильный биметаллический катализатор.

Другие области применения

Реакции циклопропена и замещенных циклопропенов. В присутствии цеолитов циклопропены могут циклодимеризоваться до трицикло[3.1.0.0^{2,4}]гексанов, изомеризоваться до бутадиенов-1,3 или полимеризоваться. Преимущественное направление реакции зависит от числа метильных заместителей, природы каталитически активных центров и от размера пор цеолитов [52]. Представление о влиянии типа цеолита на направление реакции дает табл. 12-11. Циклодимеризация происходит лишь на тех цеолитах, поры которых слишком узки для молекул циклопропенов. Широкопористые цеолиты, допускающие диффузию этих молекул, активны в реакциях димеризации или полимеризации. Следует отметить, что доступность тех или иных пор зависит также и от размеров молекул замещенных циклопропенов.

Сопряженная циклодимеризация запрещена правилом Вудварда — Гофмана. Каталитическая циклодимеризация, очевидно, протекает на центрах, расположенных на внешней поверхности или вблизи по-

Реакции замещенных циклопропанов

Тип цеолита	Размер пор, Å			
KA	3	D	D	D
NaA	4	D	D	D
CaA	5	P	P	D+P
NaX	7-8	P	P	P
NaY	13	P	P	P
HY	13	P	P	P

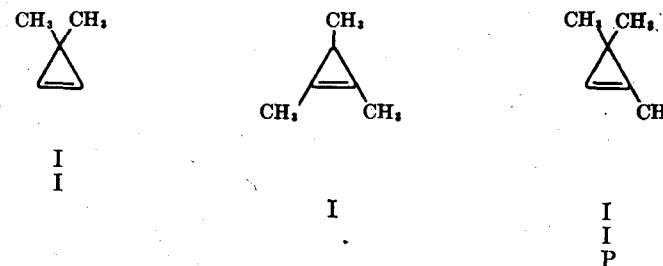
верхности цеолитов. Циклодимеризация имеет отрицательный температурный коэффициент. Интересно, что эта реакция на цеолите KA (размер пор 3 Å) проходит в 5 раз быстрее, чем на цеолите NaA (размер пор 4 Å).

Молекулярно-ситовые эффекты в катализе на углеродных адсорбентах. В результате карбонизации полимеров типа сарана или продуктов полимеризации фурфура образуются угли с довольно однородными (5–15 Å) порами. Эти адсорбенты выступают как селективные катализаторы в отношении линейных и разветвленных парафинов [53–55]. Селективные катализаторы гидрирования на основе этих углей получают, либо добавляя платину в мономер фурфура до полимеризации, либо нанося на обычный катализатор жидкую полимерную пленку. После этого проводят 4-часовую карбонизацию при 600°С. На катализаторе, приготовленном по первому способу, гидрирование при 25°С смеси пропилен, бутен-1, изобутилен и 3-метилбутен-1 идет с 100%-ной селективностью: гидрируются только первые два компонента. На втором катализаторе линейные олефины гидрируются в 10 раз быстрее, чем разветвленные. Молекулярно-ситовое действие становится еще более четким после отравления платины на внешней поверхности *трет*-бутилмеркаптаном [55]. По мнению авторов работ [56–58], углеродные катализаторы имеют щелевидные поры, которые доступны для таких относительно плоских молекул, как циклопентен, и недоступны для более крупных молекул разветвленных олефинов, например 3-метилбутена. В этом отношении углеродные молекулярные сита значительно отличаются от цеолитов, которые обладают порами круглого или эллиптического сечения. Авторы работы [59] показали, что скорость гидрирования пропилена на углеродных молекулярных ситах лимитируется диффузией.

Катализаторы на основе углеродных молекулярных сит могут найти применение для селективного дегидрирования *n*-бутана в

Таблица 12-11

на различных цеолитах [52]



^a D — димеризация, P — полимеризация, I — изомеризация.

смесях с разветвленными углеводородами, а также в качестве стабильных контактов, устойчивых к отравляющему действию крупных молекул, содержащих ванадий или серу [60].

Патенты. Этот обзор был бы неполным, если бы мы не привели патенты, иллюстрирующие возможные области применения молекулярно-ситовых явлений в катализе. Патенты разделены в соответствии с основными направлениями технологических процессов, хотя такое разделение весьма условно.

Список патентной литературы

Общие вопросы

- Пат. США 3140322, *Frilette V. J., Weisz P. B.* (Mobil Oil Corp.), July 7, 1964.
 Пат. США 3257311, *Frilette V. J., Weisz P. B.* (Mobil Oil Corp.), June 21, 1966.
 Пат. США 3640905, *Wilson R. C., Jr.* (Mobil Oil Corp.), Feb. 8, 1972.
 Пат. США 3764520, *Kimberline C. N., Jr., Voorhies A., Jr.* (Esso Res. and Eng. Co.), Oct. 9, 1973.

Селективное гидрирование

- Пат. США 3226339, *Frilette V. J., Maatman R. W.* (Mobil Oil Corp.), Dec. 28, 1965.
 Пат. США 3404192, *Kovach S. M.* (Sinclair Res. Inc.), Oct. 1, 1968.
 Бельг. пат. 623186, *Frilette V. J., Miale J. N.* (Mobil Oil Corp.), April 3, 1963.
 Франц. пат. 1525454, *Chen N. Y.* (Mobil Oil Corp.), May 17, 1968.

Селективный крекинг и гидрокрекинг

- Пат. США 3114696, *Weisz P. B.* (Mobil Oil Corp.), Dec. 17, 1963.
 Пат. США 3238123, *Voorhies A., Jr., Kimberlin C. N., Jr.* (Esso Res. Eng. Co.), 1966.
 Пат. США 3257311, *Frilette V. J., Weisz P. B.* (Mobil Oil Corp.), June 21, 1966.
 Пат. США 3314895, *Munns G. W., Jr.* (Mobil Oil Corp.), April 18, 1967.
 Пат. США 3331767, *Arey W. F., Jr., et al.* (Esso Res. Eng. Co.), July 18, 1967.
 Пат. США 3331768, *Mason R. B., et al.* (Esso Res. Eng. Co.), July 18, 1967.

- Пат. США 3337447, *Rigney J. A., Mason R. B., Hamner G. P.* (Esso Res. Eng. Co.), Aug. 22, 1967.
 Пат. США 3344058, *Miale J. N.* (Mobil Oil Corp.), Sept. 26, 1967.
 Пат. США 3379640, *Chen N. Y., Garwood W. E.* (Mobil Oil Corp.), April 23, 1968.
 Пат. США 3392106, *Mason R. B., Hamner G. P.* (Esso Res. Eng. Co.), July 9, 1968.
 Пат. США 3392108, *Mason R. B., Hamner G. P.* (Esso Res. Eng. Co.), July 9, 1968.
 Пат. США 3395094, *Weisz P. B.* (Mobil Oil Corp.), July 30, 1968.
 Пат. США 3395096, *Gladrow E. M., Mason R. B., Hamner G. P.* (Esso Res. Eng. Co.), July 30, 1968.
 Пат. США 3497448, *Hamner G. P., Mason R. B.* (Esso Res. Eng. Co.), Feb. 24, 1970.
 Пат. США 3509042, *Miale J. N.* (Mobil Oil Corp.), April 28, 1970.
 Пат. США 3544451, *Mitsche R. T., Pollitzer E. L.* (Universal Oil Prod. Co.), Dec. 1, 1970.
 Пат. США 3575846, *Hamner G. P., Mason R. B.* (Esso Res. Eng. Co.), April 20, 1971.
 Пат. США 3594311, *Frilette V. J., Weisz P. B.* (Mobil Oil Corp.), July 20, 1971.
 Пат. США 3617492, *Lorenz M. G., Brown C. K.* (Esso Res. Eng. Co.), Nov. 2, 1971.
 Пат. США 3625880, *Hamner G. P., Mason R. B.* (Esso Res. Eng. Co.), Dec. 7, 1971.
 Пат. США 3630966, *Chen N. Y., Rosinski E. J.* (Mobil Oil Corp.), Dec. 28, 1971.
 Бельг. пат. 747571, *The British Pet. Co. Ltd.*, Sept. 18, 1970.
 Бельг. пат. 765682, *Mobil Oil Corp.*, Oct. 13, 1971.
 Бельг. пат. 770712, *Shell Intern. Res. Co.*, Jan. 31, 1972.
 Англ. пат. 930512, *Weisz P. B.* (Mobil Oil Corp.), July 3, 1963.
 Канад. пат. 868880, *Miale J. N.* (Mobil Oil Corp.), April 20, 1971.
 Пат. ФРГ 1545354, *Mobil Oil Corp.*, May 17, 1973.

Каталитическая депарафинизация

- Пат. США 3039953, Eng. J. (Esso Res. Eng. Co.), June 19, 1962.
 Пат. США 3516925, *Lawrence P. A., Aitken R. W., Bennett R. N.* (Brit. Pet. Co. Ltd.), June 23, 1970.
 Пат. США 3684691, *Arey W. F., Jr., Hamner G. P., Mason R. B., Rigney J. A.*, April 15, 1972.
 Пат. США 3700585, *Chen N. Y., Lucki S. J., Garwood W. E.* (Mobil Oil Corp.), Oct. 24, 1972.
 Пат. США 3755138, *Chen N. Y., Garwood W. E.* (Mobil Oil Corp.), Aug. 28, 1973.
 Англ. пат. 1088933, *Lawrence P. A., Aitken R. W., Bennett R. N.* (Brit. Pet. Co. Ltd.), Oct. 25, 1967.
 Англ. пат. 1134014, *Lawrence P. A., Aitken R. W., Bennett R. N.* (Brit. Pet. Co. Ltd.), Nov. 20, 1968.
 Англ. пат. 1134015, *Lawrence P. A., Aitken R. W., Harris R. J. K.* (Brit. Pet. Co. Ltd.), Nov. 20, 1968.
 Пат. ФРГ 2049756, *Mobil Oil Corp.*, April 15, 1971.
 Пат. ЮАР 67/3685, *Morris M. C., Bozeman P. P., Jr., Horton H. T., Cummins B. H.* (Tex. Dev. Corp.), June 20, 1967.

Селективное окисление

- Пат. США 3136713, *Miale J. N., Weisz P. B.* (Mobil Oil Corp.), June 9, 1964.
 Пат. США 3530064, *Chen N. Y., Lucki S. J.* (Mobil Oil Corp.), Sept. 22, 1970.

Улучшение селективности при отравлении поверхностных центров

- Пат. США 3437587, *Ellert H. G., Mattox W. J.* (Esso Res. Eng. Co.), April 8, 1969.
 Пат. США 3554900, *Bowes E.* (Mobil Oil Corp.), Jan. 12, 1971.
 Пат. США 3575845, *Miale N. J.* (Mobil Oil Corp.), April 20, 1971.

Список литературы

1. *Weisz P. B., Frilette V. J.*, J. Phys. Chem., **64**, 382 (1960).
2. *Venuto P. B., Landis P. S.*, Adv. Catalysis, Eley D. D., Pines H., Weisz P. B., Eds., Vol. 18, p. 259, Academic, New York and London, 1968.
3. *Weisz P. B., Frilette V. J., Maatman R. W., Mower E. B.*, J. Catalysis, **1**, 307 (1962).
4. *Chen N. Y., Weisz P. B.*, Chem. Eng. Progr., Symp. Ser., **63**, (73) 86 (1967).
5. *Juguin B., Clement C., Leprince P., Montarnal R.*, Bull. Soc. Chim. France, **1966**, 709.
6. *Reman W. G., Ali A. H., Schuit G. C. A.*, J. Catalysis, **20**, 374 (1971).
7. *Mintschew C., Steinbach P.*, Proc. Intern. Conf. Molecular Sieves, 3rd, Zurich, Switz., Sept. 3-7 (1973), p. 401.
8. *Lawson J. D., Rase H. F.*, Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop., **9**, 317 (1970).
9. *Weisz P. B.*, Erd. Kohle, **18**, 525 (1965).
10. *Bennett J. M., Gard J. A.*, Nature, **214**, 1005 (1967).
11. *Kawahara A., Curien H.*, Bull. Soc. Frans. Mineral Crist., **92**, 250 (1969).
12. *Gard J. A., Tait J. M.*, Advan. Chem. Ser., **101**, 230 (1971). Intern. Conf. Molecular Sieve Zeolites, 2nd, Worcester, Mass., Sept. 8-11, 1970.
13. *Gard J. A., Tait J. M.*, Acta Crystallogr., **B28**, 825 (1972).
14. *Gard J. A., Tait J. M.*, Proc. Intern. Conf. Molecular Sieves, 3rd, Zurich, Switz., Sept. 3-7, 1973, p. 94.
15. *Sherry H. S.*, Proc. Intern. Conf. Ion Exchange Process Ind., London, July 16-18, 1969 (1970), P. 329.
16. *Miale J. N., Chen N. Y., Weisz P. B.*, J. Catalysis, **6**, 278 (1966).
17. *Chen N. Y., Garwood W. E.*, Advan. Chem. Ser., **121**, 575 (1973); Intern. Conf. Molecular Sieves, 3rd, Zurich, Switz., Sept. 3-7, 1973.
18. *Robson H. E., Hamner G. P., Arey W. F., Jr.*, Advan. Chem. Ser., **102**, 417 (1971); Intern. Conf. Molecular Sieve Zeolites, 2nd, Worcester, Mass., Sept. 8-11 (1970).
19. *Chen N. Y.*, Proc. Intern. Con. Cat., 5th (1973), Palm Beach, Fla., Aug. 20-26, 1972, p. 1343.
20. *Katzer J. R.*, Proc. Intern. Con. Cat., 5th (1973), Palm Beach, Fla., Aug. 20-26, 1972, p. 1351.
21. *Chen N. Y., Lucki S. J., Mower E. B.*, J. Catalysis, **13**, 329 (1969).
22. *Gorring R. L.*, J. Catalysis, **31**, 13 (1973).
23. *Benesi H. A.*, J. Catalysis, **8**, 368 (1967).
24. *Burbidge B. W., Keen I. M., Eyles M. K.*, Advan. Chem. Ser., **102**, 400 (1971); Intern. Conf. Molecular Sieve Zeolites, 2nd, Worcester, Mass., Sept. 8-11 (1970).
25. *Beecher R., Voorhies A., Jr., Eberly P., Jr.*, Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop., **7**, 203 (1968).
26. *Thakur D. K., Weller S. W.*, Advan. Chem. Ser., **121**, 596 (1973); Intern. Conf. Molecular Sieves, 3rd, Zurich, Switz., Sept. 3-7, 1973.
27. *Bierenbaum H. S., Parttridge R. D., Weiss A. H.*, Advan. Chem. Ser., **121**, 605 (1973); Intern. Conf. Molecular Sieves, 3rd, Zurich, Switz., Sept. 3-7, 1973.
28. *Matsumoto H., Take J., Yoneda Y.*, J. Catalysis, **11**, 211 (1968).
29. *Matsumoto H., Take J., Yoneda Y.*, J. Catalysis, **19**, 113 (1970).
30. *Csicsery S. M.*, J. Org. Chem., **34**, 3338 (1969).
31. *Ma Y. H., Mancel C.*, Advan. Chem. Ser., **121**, 392 (1973); Intern. Conf. Molecular Sieves, 3rd, Zurich, Switz., Sept. 3-7, 1973.
32. *Yashima T., Hara N.*, J. Catalysis, **27**, 329 (1972).
33. *Csicsery S. M.*, J. Chem. Eng. Data., **12**, 118 (1967).
34. *Csicsery S. M.*, J. Catalysis, **19**, 394 (1970).
35. *Csicsery S. M.*, J. Catalysis, **23**, 124 (1971).
36. *Pines H., Arrigo U. T.*, J. Amer. Chem. Soc., **80**, 4369 (1958).
37. *Streitwieser A., Jr., Reif L. J.*, J. Amer. Chem. Soc., **82**, 5003 (1960).
38. *Venuto P. B.*, частное сообщение.
39. *Becker K. A., Karge H. G., Streubel W.-D.*, J. Catalysis, **28**, 403 (1973).
40. *Fetterly L. C., Koetitz K. F.*, Society of Chemical Industry, London, 1968, p. 102; Molecular Sieves Conf., London, April 4-6, 1967.

41. Venuto P. B., Jamilton L. A., Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop., 6, 190 (1967).
42. Frilette V. J., Weisz P. B., пат. США 3140322 (1964).
43. Frilette V. J., Maatman R. W., пат. США 3226339 (1965).
44. Thomas C. L., Barmby D. S., J. Catalysis, 12, 341 (1968).
45. Venuto P. B., Advan. Chem. Ser., 102, 260 (1971); Intern. Conf. Molecular Sieve Zeolites, 2nd, Worcester, Mass., Sept. 8-11, 1970.
46. Yashima T., Ahmad H., Yamazaki K., Katsuta M., Hara N., J. Catalysis, 16, 273 (1970).
47. Yashima T., Yamazaki K., Ahmad H., Katsuta M., Hara N., J. Catalysis, 17, 151 (1970).
48. Yashima T., Sato K., Hayasaka T., Hara N., J. Catalysis, 26, 303 (1972).
49. Chen N. Y., Maziuk J., Schwartz A. B., Weisz P. B., Oil Gas J., 66, (47), 154 (1968).
50. Hydrocarbon Processing (Sept. 1970) 192.
51. Roselius R. R., Gibson K. R., Ormiston R. M., Maziuk J., Smith F. A., Nat. Petrol. Ref. Assoc., Annual Meeting, San Antonio, Texas, Paper No. AM 73-32, April 1-3, 1973.
52. Schipperijn A. J., Lukas J., Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 92, 572 (1973).
53. Trimm D. L., Cooper B. J., Chem. Commun. Sect. D, 477 (1970).
54. Cooper B. J., Trimm D. L., Proc. Intern. Carbon Graphite Conf., 3rd, London, 1970, p. 189 (1971).
55. Cooper B. J., Platinum Metals Rev., 14, (4), 133 (1970).
56. Schmitt J. L., Ph. D. thesis, Pennsylvania State University (1970), Diss. Abstr. Int., B32, No. 2, 807B (1971).
57. Schmitt J. L., Walker P. L., Carbon, 9, 791 (1971).
58. Schmitt J. L., Walker P. L., Carbon, 10, 87 (1972).
59. Trimm D. L., Cooper B. J., J. Catalysis, 31, 287 (1973).
60. Chem. Ing. Tech., 43, A 1133 (1971).

ГИДРОКРЕКИНГ, ИЗОМЕРИЗАЦИЯ И ДРУГИЕ ПРОМЫШЛЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ

А. П. Болтон

Molecular Sieve Department, Linde Division,
Union Carbide Corp., Tarrytown, N. Y. 10591

Гидрокрекинг, как показывает само название процесса, объединяет реакции каталитического крекинга и гидрогенизации, причем эти реакции могут протекать как параллельно, так и последовательно. Первоначально гидрокрекинг использовался для повышения качества низкооктановых дистиллятов, к которым относятся рециркулирующие газойли (т.е. высокоароматизированные продукты каталитического крекинга, которые обычно не подвергают длительной циркуляции из экономических соображений), газойли термического крекинга и коксования, а также высококипящие и прямогонные нефтяные дистилляты. Такое сырье трудно, а иногда и просто невозможно перерабатывать на установках каталитического крекинга и риформинга либо из-за высокого содержания многоядерных ароматических соединений, либо из-за больших концентраций серы, а часто и азотсодержащих соединений — наиболее сильных катализаторных ядов.

Гидрокрекинг проводится с целью превращения высококипящих фракций в более низкокипящие продукты путем деструкции молекул углеводородов и гидрирования ненасыщенных соединений. На начальной стадии гидрокрекинга многоядерных ароматических соединений происходит их частичное гидрирование, и только после этого начинается собственно крекинг. Сера и азот, присутствующие в виде простых сульфидов и более сложных гетероциклических соединений, превращаются в сероводород и аммиак. Другая и, пожалуй, более важная задача, которую выполняет гидрирующий компонент, — быстрая гидрогенизация коксообразующих соединений и подавление реакций, ведущих к коксообразованию на поверхности катализатора. На все эти реакции расходуется дополнительное количество водорода.

Современный гидрокрекинг значительно отличается от процесса деструктивной гидрогенизации, который был распространен в Европе в годы второй мировой войны и в послевоенное время. Тогда в качестве катализаторов применяли сульфиды вольфрама и молибдена, а непрерывность процессов достигалась использованием высоких температур и давлений (до 200 атм). Сульфиды металлов играли роль катализаторов и на стадии крекинга, и на стадии гидрирования. Современные катализаторы гидрокрекинга обычно содержат крекирующий компонент (высококислотный носитель) и гидрирующий компонент

(благородный металл или определенная комбинация неблагородных металлов).

Хотя современные процессы гидрокрекинга в начальный период развития предназначались для переработки высококипящего сырья в бензин и реактивное топливо, последующее усовершенствование технологии и разработка новых катализаторов позволили производить широкую гамму продуктов — от нефтяного газа и лигроина до котельного топлива и сырья для каталитического крекинга. Такая универсальность гидрокрекинга делает его наиболее гибким процессом современной нефтепереработки.

К гидрокрекингу близко примыкает гидроочистка; чтобы лучше понять роль обоих процессов при переработке сырья, имеет смысл сравнить их между собой. Гидроочистка нефтяных дистиллятов — это процесс удаления серу- и азотсодержащих соединений путем селективного гидрирования. В промышленных процессах гидроочистки используют кобальт-молибденовые или никель-молибденовые сульфидные катализаторы, нанесенные на окись алюминия. Проводится гидроочистка в таких условиях, которые позволят избежать значительного гидрирования ароматических соединений, например при давлении водорода около 70–140 атм и температуре, близкой к 350°С: Теоретически расход водорода должен обеспечивать только гидрогенизацию серу- и азотсодержащих соединений до аммиака и сероводорода. Однако в реальных условиях реакции обессеривания неизбежно сопровождаются некоторым развитием процессов гидрогенизации и гидрокрекинга, глубина которых зависит от характера сырья и количества удаленной серы. Так, например, согласно расчетным данным, расход водорода на 90%-ное обессеривание 1 л кувейтского атмосферного газойля должен был составлять около 17 л, тогда как фактический расход примерно равен 22 л. Таким образом, на реакции гидрогенизации и гидрокрекинга было израсходовано примерно 5 л водорода. Для 75%-ного обессеривания 1 л кувейтского атмосферного остатка, содержащего 4,0% серы, теоретически требуется 50 л водорода, а фактический расход превышает 100 л, т. е. свыше 50 л водорода расходуется на реакции, не связанные с обессериванием [1]. Повышение рабочей температуры с 350 до 400°С, переход на вакуумный газойль с применением алюмоникельмолибденового катализатора, обычно используемого для гидроочистки, еще больше усиливают реакции гидрокрекинга, в результате образуются главным образом компоненты средних дистиллятов. Однако в подобных условиях скорость дезактивации катализаторов превышает допустимую для тех промышленных процессов, которые проводятся при сравнительно невысоких давлениях, принятых в гидроочистке.

Исследование механизма гидрокрекинга. Превращения парафинов. При изучении гидрокрекинга додекана на цеолитах типа Y, содержащих платину или палладий, Вайткамп и Шульц [2] подтвердили выдвинутые ранее предположения о механизме этой реакции. Меха-

Таблица 13-1

Состав продуктов крекинга *n*-додекана на Pt-SaY и Pd-MnNY^a[2]

Катализатор	Pt-SaY					Pd-MnNY					
	265	275	285	300	350	250	275	300	325	350	400
Температура, °С	5	17	56	99,5	100	5	12	50	100	100	400
Степень превращения, % в крекинге	34	48	35	0,5	0,5	5	18	31	—	—	100
в изомеризации C ₁₂											
Метан				0,1	0,5				0,1	0,4	2,9
Этан				0,1	0,6		0,2	0,2	0,3	1,1	4,6
Пропан	6,7	6,7	7,0	9,0	48,5	11,7	14,8	17,5	19,6	42,9	76,0
Бутаны	29,7	30,4	31,8	38,9	101,2	48,0	52,6	55,0	57,3	89,9	105,8
Пентаны	42,3	41,9	41,9	46,3	66,4	48,9	50,6	51,6	53,2	62,0	64,6
Гексаны	43,5	43,5	42,9	44,2	43,3	43,8	44,0	44,2	44,2	45,6	35,1
Гептаны	42,3	41,2	41,0	40,3	8,1	36,7	34,7	33,7	32,9	16,2	0,4
Октаны	29,5	30,7	30,6	25,9		23,0	20,8	18,6	16,9	1,4	
Нонаны	6,3	6,0	5,9	3,4		2,7	2,1	2,1	1,6	0,1	
Деканы											
Ундеканы											
Всего молей	200	200	201	208	269	215	220	223	226	260	289

^a Число молей соединений, образовавшихся при крекинге 100 молей C₁₂.

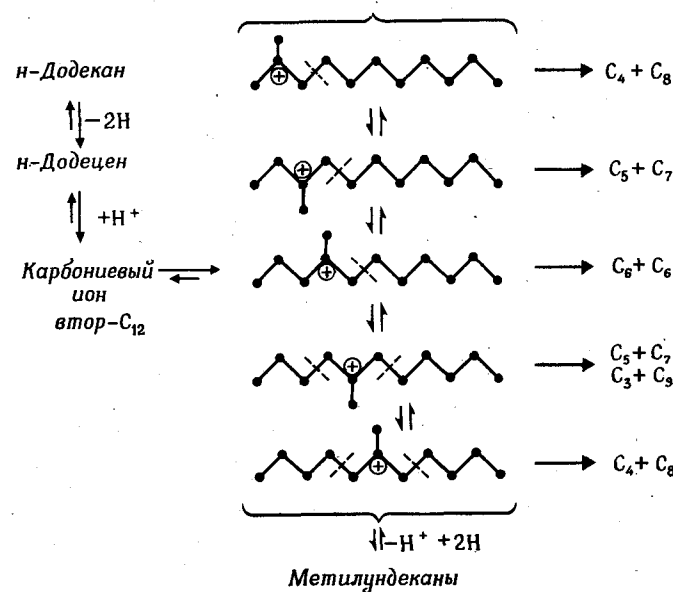
низмы превращения парафинов при гидрокрекинге и крекинге довольно близки, а наблюдаемые различия обусловлены тем, что при гидрокрекинге наряду с расщеплением происходят процессы гидрирования и изомеризации, [3–5]. Начальной стадией гидрокрекинга является образование молекулы олефина путем дегидрирования молекулы парафина. Далее олефин адсорбируется на кислотных центрах катализатора и образует ион карбония, который вскоре перегруппировывается в более стабильную форму, которая подвергается расщеплению до иона карбония меньшего размера и олефина. Образовавшиеся олефины гидрируются до парафинов на активных центрах гидрирующего компонента. Справедливость этих предположений подтверждает близкое содержание углеводородов с одинаковым числом атомов углерода в продуктах каталитического крекинга и гидрокрекинга *n*-додекана [4]. Правда, Кунрадт и Гарвуд отмечают, что продукты крекинга и гидрокрекинга все же между собой отличаются, однако подобные различия скорее всего связаны с неодинаковой температурой реакции, а не с изменением механизма.

Распределение продуктов гидрокрекинга *n*-додекана на платинированном цеолите CaY представлено в табл. 13-1 [2]. Если принять, что в реакции участвуют 100 моль исходного *n*-C₁₂, то при степени превращения от 0 до 99,5% суммарное число молей продуктов крекинга приблизительно составит 200. Таким образом, в отличие от каталитического крекинга переработка сырья при гидрокрекинге в основном включает реакции первичного расщепления углеводородов. На платинированном цеолитном катализаторе в равных количествах образуются продукты распада по связям, симметричным атому C₆. Так, в равных соотношениях образуются углеводороды C₃ и C₉, C₄ и C₈, а также углеводороды C₅ и C₇. В то же время состав продуктов, образующихся на палладиевом цеолите, показывает, что здесь даже при температурах, недостаточных для 100%-ного превращения, вторичные реакции уже происходят: молярная сумма продуктов крекинга превышает 200, а распределение продуктов несимметрично

Таблица 13-2

Продукты изомеризации *n*-додекана (мол. %), образующиеся при крекинге его на цеолите Pt-CaY при различных температурах [2]

Изомеры	Температура, °C				
	250	265	275	285	300
2-Метилундекан	13,6	16,8	18,7	19,9	19,7
3-Метилундекан	24,3	24,3	24,1	24,0	23,8
4-Метилундекан	23,0	21,9	21,2	20,4	19,0
5-Метилундекан	26,3	24,7	23,5	22,9	24,4
6-Метилундекан	12,8	12,3	12,5	12,8	13,1

Рис. 13-1. Механизм основных реакций гидрокрекинга *n*-додекана [2].

относительно атома C₆. Возможно, что различие в составе продуктов на Pd-катализаторе является результатом использования иной катионной формы цеолита. Распределение продуктов крекинга на Pt-катализаторе хорошо соответствует соотношению монометилзамещенных изомеров парафинового углеводорода C₁₂, показанному в табл. 13-2. Механизм образования этих соединений показан на рис. 13-1. Здесь же указаны продукты, которые могут образоваться при расщеплении одинарной связи C—C в этих изомерах. Как показывает сопоставление экспериментальных и расчетных данных, приведенных в табл. 13-3, использование такого механизма для предсказания состава продуктов крекинга дает хорошие результаты. Анализ продуктов превращения *n*-гексана более наглядно показывает, что гидрокрекинг включает и вторичные реакции. Если бы в процессе крекинга *n*-гексана происходил лишь разрыв связей C—C, то продуктами реакции были бы две молекулы пропана, одна молекула этана и одна бутана или одна метана и одна пентана. Однако, согласно результатам анализа (табл. 13-4), в продуктах гидрокрекинга *n*-гексана на палладийсодержащих цеолитах Y и мордените молярное соотношение метана и пентана и этана и бутана меняется от 0,1 до 0,7 [6]. Наиболее удовлетворительно объяснить эти результаты можно исходя из механизма диспропорционирования.

Вайткамп и Шульц [7] доказали, что на промежуточной стадии гидрокрекинга парафинов образуются олефины. Авторы этой работы

Таблица 13-3

Соотношение между составом монометилундеканов и вероятностью первичных реакций крекинга на цеолите Pt-CaY [2]

	Температура реакции, °С					
	265		275		285	
	Состав фракции, мол. %	Вероятность реакции, %	Состав фракции, мол. %	Вероятность реакции, %	Состав фракции, мол. %	Вероятность реакции, %
2-Метилундекан →C ₄ +C ₈	29,1	29,6	31,2	30,5	32,7	31,2
6-Метилундекан →C ₄ +C ₈						
3-Метилундекан →C ₅ +C ₇	49,0	48,8	47,6	47,8	46,9	47,6
5-Метилундекан →C ₅ +C ₇ →C ₃ +C ₉						
4-Метилундекан →C ₆ +C ₆	21,9	21,7	21,2	21,7	20,4	21,4

провели тщательное хроматографическое определение олефинов в продуктах гидрокрекинга додекана на платиновом цеолите, проведенного в различных условиях. Соответствующие данные (табл. 13-5) дают возможность выявить интересные изменения в содержании олефинов. При температурах от 250 до 285°С, когда глубина превращения не достигает 100%, содержание олефинов меняется от 0,01 до 0,02%, при 300–350°С происходит полное превращение *n*-гексана, но олефины, как ни странно, в продуктах гидрокрекинга отсутствуют. Они вновь появляются, когда температура реакций приближается к 400°С, и их концентрация растет с повышением температуры. Молярное соотношение олефинов и парафинов с одинаковым числом углеродных атомов в продуктах реакции показано на рис. 13-2. Как следует из данных, приведенных в табл. 13-6, соотношение олефинов и парафинов в продуктах гидрокрекинга, образующихся при повышенных температурах, хорошо соответствует равновесному соотношению этих углеводородов, а при пониженных температурах оно существенно выше равновесного. Более того, наблюдаемое увеличение соотношения олефинов и парафинов в ряду C₃>C₄>C₅ противоположно последовательности, установленной при термодинамических расчетах.

Большое влияние, которое оказывает на реакцию крекинга присутствие следов олефинов, убедительно продемонстрировал Вейсц [8]. Содержание следов олефинов в исходном *n*-бутане регулировалось путем пропуска этого углеводорода через реактор, в который был помещен неокислотный алюмоплатиновый катализатор. Концент-

Типичные продукты гидрокрекинга *n*-гексана [6]

Условия реакции	Катализатор	
	Pd-HY	Pd-H-морденит
Температура, °С	400	315
Давление, атм	50	50
Среднечасовая скорость подачи сырья, ч ⁻¹	1,1	4,1
Молярное соотношение H ₂ :углеводород	8,9	12,6
Продукты реакции	Содержание отдельных продуктов, число молей в расчете на 100 молей сырья	
Метан	2,6	0,9
Этан	7,7	5,4
Пропан	86,0	41,1
2-Метилпропан	6,5	18,5
<i>n</i> -Бутан	9,4	11,6
2-Метилбутан	4,8	9,4
<i>n</i> -Пентан	2,8	4,2
2,2-Диметилбутан	5,0	7,2
2,3-Диметилбутан	2,2	4,6
2-Метилпентан	12,4	14,4
3-Метилпентан	8,5	9,6
<i>n</i> -Гексан	8,8	10,6
Циклогексан		
Метилциклопентан		

рация олефинов в *n*-бутане на выходе из реактора при низких температурах гидрирования была очень низкой, но при постепенном повышении температуры она возрастала. Далее поток *n*-бутана последовательно поступал во второй реактор, где и происходил крекинг этого углеводорода. В качестве катализатора использовался H-морденит, температура реакции равнялась 230°С и была постоянной. Как видно из рис. 13-3, глубину крекинга *n*-бутана можно менять в пределах от 0 до 100%, повышая температуру в первом реакторе. На этом же рисунке отмечены расчетные равновесные концентрации бутена-1 и бутена-2, которые дают представление о предельном содержании олефинов в бутане, которое можно было получить в реакторе с катализатором гидрирования-дегидрирования.

В ходе реакции гидрокрекинга непосредственного образования углеводородов с четвертичным атомом углерода не происходит [4]. Присутствие таких углеводородов в продуктах крекинга является результатом последующей изомеризации расщепленных молекул [9]. Так, 2,2-диметилбутан образуется в минимальных количествах при

Состав продуктов гидрокрекинга *n*-додекана на цеолите 0,5% Pt-SaY [7]а

Температура, °С	250	250	265	275	285	300	310	325	350	400	450	500
Объемная скорость, ч ⁻¹	4,01	1,13	1,15	1,40	1,11	1,27	1,18	1,28	1,14	1,14	1,25	1,15
Степень превращения C ₁₂ , %	3,6	14,8	40,3	57,9	72,7	99,9	100	100	100	100	100	100
C ₁	0,1				0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,5	1,7	10,2
C ₂	9,7	8,6	11,2	12,4	15,3	20,0	26,5	31,2	44,6	60,7	64,2	81,0
C ₃	44,7	40,8	44,5	46,1	53,0	59,4	69,9	75,9	94,1	107,1	104,1	101,4
C ₄	46,5	45,1	46,6	47,1	49,9	51,8	57,0	57,4	62,3	62,4	62,8	57,7
C ₅	40,2	40,1	40,7	40,4	40,5	41,1	42,7	42,6	44,4	42,3	39,0	27,4
C ₆	38,6	39,7	38,8	38,3	36,3	34,7	31,1	29,2	15,1	2,9	4,5	4,2
C ₇	27,0	28,5	25,7	24,9	21,3	17,3	9,7	6,8	0,5		0,5	3,0
C ₈	3,5	4,1	3,6	3,6	2,7	1,7	0,4	0,2				0,7
C ₉	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1							0,1
C ₁₀												
Суммарное число молей Ароматические соединения, %	210,3	207,1	211,3	212,9	219,2	226,1	237,5	243,6	261,7	277,2	279,5	299,7
Нафты, %	0,03	0,18	0,37	0,66	0,75	0,72	0,62	0,50	0,44	0,42	0,40	0,35
Олефины, % ^б	0,015	0,017	0,010	0,009	0,011					0,003	0,020	0,160

а Молярное соотношение (число молей продукта на 100 молей исходного C₁₂) и содержание непарафиновых углеводородов (%).
 б Точное содержание C₆ и более тяжелых олефинов определить не удалось.

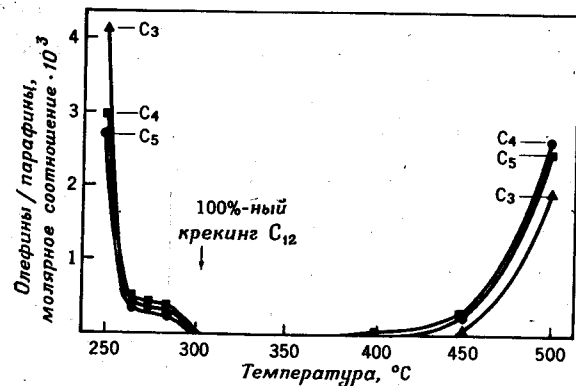


Рис. 13-2. Молярное соотношение олефинов и парафинов в продуктах гидрокрекинга *n*-додекана на цеолите CaY, содержащем 0,5% Pd [7].

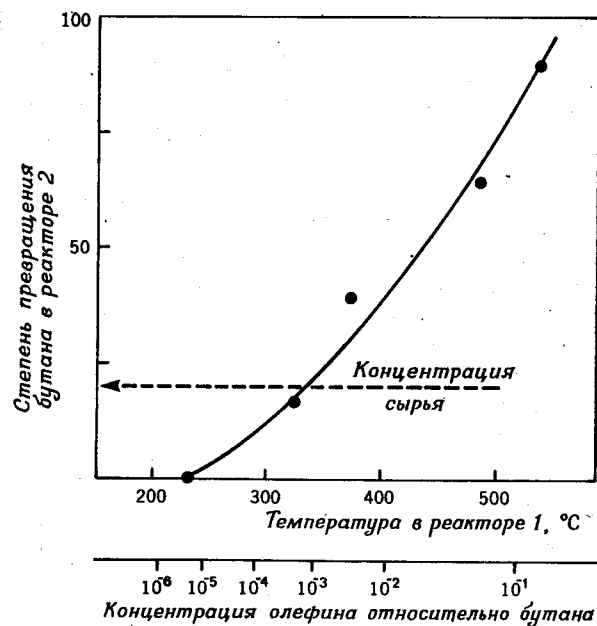


Рис. 13-3. Зависимость глубины каталитического крекинга *n*-бутана от содержания олефина в сырье [8].

Таблица 13-6

Молярное соотношение олефинов и парафинов, образующихся при крекинге углеводорода C_{12} [7]

Температура, °C	250	250	250	500
Объемная скорость, ч ⁻¹	1,13	4,01	Термодинамическое равновесие	
Степень превращения C_{12} , %	14,8	3,6		
Пропилен : пропан	$4,14 \cdot 10^{-3}$	$9,02 \cdot 10^{-3}$	$0,5 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$
Бутены : бутаны	$2,99 \cdot 10^{-3}$	$7,56 \cdot 10^{-3}$	$3,7 \cdot 10^{-7}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$
Пентены : пентаны	$2,74 \cdot 10^{-3}$	$6,63 \cdot 10^{-3}$	$10,0 \cdot 10^{-7}$	$6,1 \cdot 10^{-3}$

температурах, соответствующих степеням превращения до 90%. При более высоких температурах, когда развиваются вторичные реакции крекинга, концентрация 2,2-диметилбутана быстро растет и достигает равновесного значения. Дальнейшее повышение температуры сопровождается понижением содержания этого изомера, что соответствует изменению равновесного состава продуктов (рис. 13-4). Таким образом, соединения с четвертичным атомом углерода образуются не в результате прямого расщепления связей C—C, а в результате изомеризации, причем их концентрации определяются термодинамическими, а не кинетическими факторами. При степени превращения до 100% большая часть кислотных центров занята хемосорбированными молекулами углеводорода C_{12} и поэтому не участвует в реакциях изомеризации более мелких молекул.

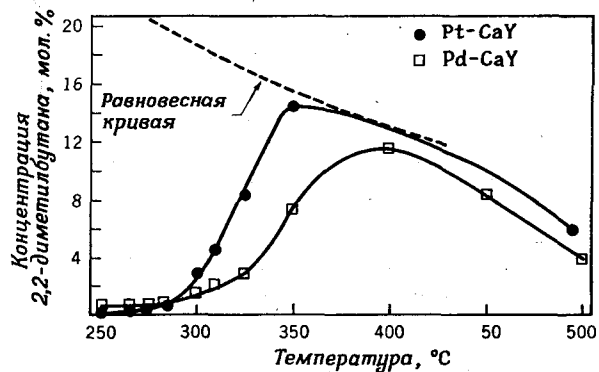


Рис. 13-4. Зависимость концентрации 2,2-диметилбутана от температуры реакции [9].

Нафтенy. Гидрокрекинг циклогексана на палладиевых цеолитах и мордените дает приблизительно те же продукты, что и разложение n -гексана. В обоих случаях гидрокрекинг сопровождается значительной изомеризацией [6]. Изучение реакционной способности чистых углеводородов показало, что циклогексан активнее n -гексана и такое же соотношение активностей сохранялось при гидрокрекинге эквивалентной смеси циклогексана и n -гексана на цеолите Y. На мордените степень превращения чистого n -гексана была выше, чем циклогексана, а при пропускании смеси этих углеводородов соотношение степени их превращения было обратным. Селективность гидрокрекинга n -гексана была объяснена конкурентной адсорбцией углеводородов. Отсутствие селективности гидрокрекинга на цеолите Y авторы связали с тем, что в присутствии этого цеолита лучше проявляется различная реакционная способность индивидуальных углеводородов. Предпочтительный по сравнению с неразветвленными углеводородами гидрокрекинг нафтенy обнаружен также при сопоставлении превращения на мордените n -декана и декалина (пергидронафталина) [10]. На мордените n -декан подвергается гидрокрекингу легче, чем декалин, и для чистых соединений в одних и тех же условиях степень превращения составляет соответственно 47 и 21%. Однако если через реактор пропускали смесь углеводородов, то n -декан практически не подвергался крекингу, а глубина крекинга декалина была такой же, как если бы скорость его подачи уменьшилась вдвое. Поскольку диффузионных ограничений в выбранных условиях выявлено не было, подобная селективность превращения декалина, очевидно, является результатом избирательного взаимодействия этого углеводорода с адсорбционными центрами морденита.

Изучение продуктов гидрокрекинга декалина на деалюминированном мордените показало высокую селективность в отношении реакции раскрытия одного кольца в молекуле декалина [10]. Такое избирательное сохранение циклопарафинового кольца характерно для продуктов гидрокрекинга как на цеолитных, так и на аморфных алюмосиликатных катализаторах.

Ароматические углеводороды. Гидрокрекинг ароматических молекул представляет особый интерес, так как один из наиболее распространенных в промышленности видов сырья — газойлевый рециркулят — в основном содержит многоядерные высокомолекулярные ароматические соединения. В условиях гидрокрекинга ароматические соединения подвергаются главным образом следующим превращениям: частичному или полному гидрированию ядра, переносу алкильных групп, изомеризации и циклизации. Степень гидрирования ароматических молекул зависит от соотношения продуктов гидрирования — дегидрирования при равновесии, т. е. в конечном счете от условий проведения реакции. Очень высокая активность промышленных цеолитных катализаторов позволяет выбирать такие рабочие температуры, при которых происходит полное гидрирование.

Реакции алкильных групп алкилпроизводных соединений ароматического ряда полностью определяются размером этих групп. Ароматические углеводороды, содержащие метильные или этильные заместители, гидрируются либо частично, либо полностью с образованием нафтенов, а дезалкилирование почти не происходит. Тетраметилбензол и аналогичные алкилпроизводные данного гомологического ряда подвергаются дезалкилированию с отщеплением метильных групп от ароматических колец и образованием изобутана. Расщепления же бензольных колец практически не происходит. Эта необычная реакция описана Эганом, Ланглуа и Уайтом [11], которые обнаружили, что боковые цепи, содержащие пропильные, бутильные и пентильные группы, подвергаются простому дезалкилированию и превращаются в парафины. Дезалкилирование затрагивает и более длинные боковые цепи, но при этом одновременно происходит циклизация, в результате которой продукты гидрокрекинга обогащаются тетралинами и инданами.

Более сложными являются реакции, в которых участвуют многоядерные ароматические системы. В результате крекинга этих соединений образуются циклические углеводороды с меньшим молекулярным весом и очень малые количества (следы) парафинов. В этом отчетливо проявляется различие между гидрокрекингом и каталитическим крекингом; каталитический крекинг многоядерных ароматических соединений дает кокс и углеводороды C_1-C_3 . Именно по этой причине гидрокрекинг нашел широкое промышленное применение. Газойлевые фракции содержат некоторые углеводороды, молекулы которых слишком велики, чтобы они могли проникнуть в поры цеолитов. Тем не менее эти крупные молекулы также затрагиваются гидрокрекингом, следовательно, процесс гидрокрекинга протекает и на внешней поверхности кристаллитов цеолитов. Расщепление крупных молекул до более мелких углеводородов имеет большое значение, оно предотвращает накопление этих соединений в рециркуляте и не позволяет им отлагаться на стенках теплообменников.

Катализаторы гидрокрекинга. В настоящее время в промышленных процессах гидрокрекинга используются широкопористые цеолиты различных типов, а роль гидрирующих компонентов выполняют различные благородные и неблагородные металлы. Промышленные катализаторы должны обладать не только высокой активностью, но и достаточной стабильностью к термо- и термопаровым обработкам, которым они подвергаются в процессе реакции и регенерации. Последнее требование обусловлено тем, что вода неизбежно присутствует в промышленном сырье и, конечно же, образуется при выжигании кокса. Из числа разработанных в настоящее время катализаторов для промышленного применения пригодны высокоактивные широкопористые цеолиты в водородной или редкоземельной форме с очень малым содержанием остаточных катионов натрия. Различные авторы часто используют термины «декаатионированная»

и «водородная» форма как синонимы. В этой главе мы сохраняем ту номенклатуру, которой придерживаются авторы цитированных работ.

Декаатионированные образцы обычно недостаточно стабильны к термической и термопаровой обработке, и, чтобы повысить их стабильность, в них необходимо ввести ионы двухвалентных металлов [12]. С уменьшением содержания щелочных катионов возрастает крекирующая способность цеолитов.

Катализаторы на основе морденита, особенно деалюминированные образцы с низким содержанием натрия, отличаются очень высокой начальной активностью, однако стабильность каталитической активности не отвечает требованиям, предъявляемым к промышленным катализаторам переработки газойлевых фракций. Тем не менее морденитные катализаторы могут применяться при переработке бензиновых фракций в легкие углеводороды (сжиженный газ). Цеолиты типа Y с нанесенными благородными или неблагородными металлами исключительно хорошо сохраняют активность; так, в промышленном процессе переработки тяжелых газойлей «Юникрекинг-Джи-эйч-си» эти катализаторы работали в течение семи лет. Конечно, длительность работы катализатора зависит от природы сырья, жесткости режима и возможных нарушений технологического процесса. Постепенное снижение активности катализатора обычно компенсируется постепенным же повышением температуры. Чем активнее катализатор, тем меньшая температура необходима для получения заданной конверсии и тем больше пробег катализатора до регенерации. В свою очередь снижение температуры крекинга благоприятно, например, при получении бензина, так как одновременно со снижением температуры снижается и выход изобутана.

Предпринимались попытки разработать катализаторы гидрокрекинга на основе цеолитов L и Ω . Эти цеолиты являются широкопористыми, но общий объем их пор меньше, чем у фожазитов; об этом, в частности, говорят адсорбционные данные, приведенные в табл. 13-7 [13]. Палладиевый цеолит типа L, у которого 20% обменных

Таблица 13-7

Удельный объем пор ($см^3/г$) некоторых цеолитов, найденный по адсорбции воды, кислорода и *n*-бутана [13]

Цеолит	H ₂ O	O ₂	C ₄ H ₁₀
NaX	0,36	0,31	0,30
NaY	0,35	0,31	0,30
H(80)K(20)L	0,21	0,17	0,17
H(80)TMA(20) Ω	0,21	0,15	0,06
NM	0,17	0,17	

катионов — ионы калия, проявляет такую же активность в каталитическом превращении газойля, как и цеолит Y, с тем же содержанием остаточных щелочных катионов. Однако в отличие от цеолитов типа Y у цеолита L очень трудно обменять оставшиеся катионы калия. Как правило, такой обмен приводит к разрушению кристаллической структуры. Так же трудно удалить остаточные катионы из цеолита Q, сохранив при этом его кристаллическую структуру [14]. Этот цеолит даже после введения 3,1% палладия по гидрирующей способности уступает другим катализаторам и в процессе эксплуатации быстро теряет активность. При введении палладия методом катионного обмена он располагается либо в тех местах, где ранее были локализованы TMA-катионы, либо вблизи этих мест. В результате катионы палладия в значительной степени оказываются недоступными для реагирующих молекул.

Каталитические яды. Азотистые основания, содержащиеся в углеводородном сырье, подавляют крекирующую способность катализаторов гидрокрекинга. Однако в отличие от аморфных алюмосиликатов, которые легко отравляются аммиаком, цеолитные катализаторы сохраняют активность даже при значительной концентрации аммиака. Подобная повышенная устойчивость к дезактивирующему действию азотистых оснований и аммиака объясняется более высокой кислотностью цеолитов. Влияние аммиака на крекирующую способность иллюстрируется данными по гидрокрекингу прошедшего гидроочистку газойля с интервалом кипения 170–460°С. Гидрокрекинг газойля проводился в присутствии и в отсутствие аммиака [15].

В табл. 13-8 сравнивается активность двух катализаторов с разным содержанием цеолита, но с одинаковым количеством гидрирующего компонента. В отсутствие аммиака оба катализатора, несмотря на различное содержание цеолита, по активности были близки. Однако, если содержание аммиака в сырье составляло 0,2%, добиться одинаковой конверсии на катализаторе с меньшим содержанием цеолита

Таблица 13-8

Изменение температуры гидрокрекинга газойля при заданной конверсии на установке «Юникрекинг-Джи-эйч-си» [15]

	Неочищенное сырье (40%-ная конверсия)	Деазотированное сырье (60%-ная конверсия)
Влияние увеличения содержания цеолитного к крекирующего компонента	-10°С	+1°С
Влияние увеличения содержания гидрирующего компонента	-1°С	-11°С

можно было, только подняв температуру на 10°С. Кинетические исследования показывают, что повышение температуры на 10°С при постоянной конверсии соответствует двукратному снижению активности катализатора, а это означает, что крекирующая способность катализаторов не столько зависит от содержания азота в сырье, сколько от содержания цеолита в катализаторе. Из данных в табл. 13-8 следует также, что на катализаторах с одинаковым содержанием цеолита и разным содержанием гидрирующего компонента степень превращения сырья, в котором содержится 0,2% аммиака, почти одинакова. В отсутствие аммиака катализатор с повышенной добавкой гидрирующего компонента более активен, о чем говорит снижение температуры заданной конверсии на 11°С. Таким образом, если крекирующая активность не подавляется присутствием аммиака, активность в реакциях гидрирования зависит от содержания гидрирующего компонента.

Серусодержащие соединения в сырье оказывают дезактивирующее действие на гидрирующие компоненты катализаторов гидрокрекинга — благородные металлы. В процессе гидрокрекинга соединения серы образуют сероводород, который превращает благородные

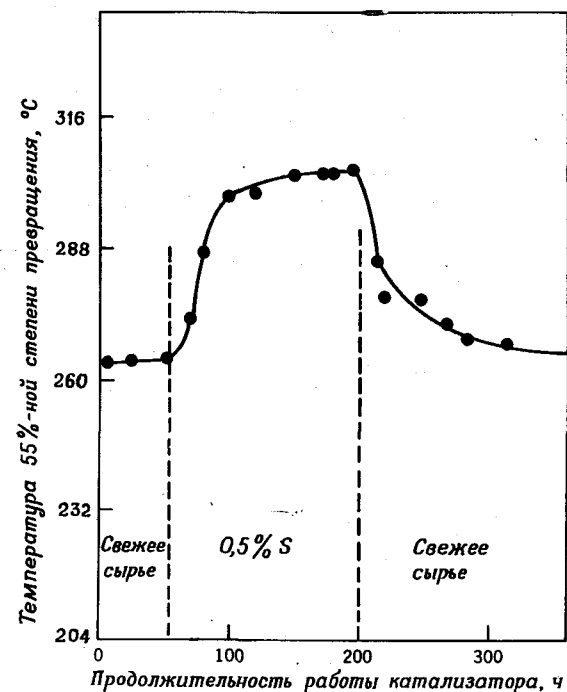


Рис. 13-5. Влияние серы на активность цеолита P3Э-X, содержащего 0,5% Pd, в реакции гидрокрекинга [16].

металлы в сульфиды. Глубина этого превращения зависит от парциальных давлений водорода и сероводорода. Обратимость сульфидообразования хорошо видна из рис. 13-5. На рисунке нанесены экспериментальные данные, полученные на цеолите типа X в редкоземельной форме, содержащем 0,5% палладия, который был введен в виде катионов $[Pd(NH_3)_4]^{2+}$ путем ионного обмена. В качестве сырья был использован прошедший предварительную гидроочистку газойль [16]. После того как к сырью с конечной температурой кипения $215^\circ C$ добавили 0,5% серы в виде тиофена, температуру крекинга пришлось поднять с 270 до $305^\circ C$, чтобы сохранить 40%-ную конверсию. По мере удаления серы из сырья активность катализатора увеличивается и постепенно вновь достигает исходного значения. Введение сероводорода в сырье, как и введение аммиака, позволяет довольно точно регулировать активность катализатора. Совершенно по-иному влияют примеси серы на благородные металлы, нанесенные на цеолитные катализаторы. Известно, что никель-молибденовые и никель-вольфрамовые катализаторы работают стабильно, если в сырье содержится определенное количество сероводорода, поэтому если парциальное давление сероводорода сильно снижается, гидрирующая активность этих контактов может заметно уменьшиться. Однако в промышленных процессах это случается редко.

В работе [17] приведены интересные данные о влиянии воды на ход гидрокрекинга. Авторы работы добавляли в сырье пары пентанола-2 или воды и определяли влияние этих добавок на каталитическую активность редкоземельных форм цеолита X, содержащих Pd, и декатионированных цеолитов Y, содержащих Pt. На рис. 13-6

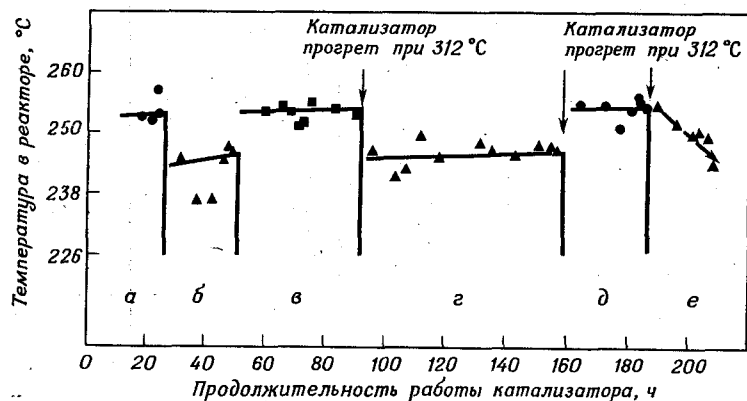


Рис. 13-6. Влияние добавок воды на активность палладийсодержащего цеолита РЗЭ-Х в реакции гидрокрекинга [17].

Условия проведения крекинга: катализатор Pd-РЗЭ-Х; основное сырье — углерод *n*-C₁₆; давление 35 атм; объемная скорость $1,0 \text{ ч}^{-1}$; скорость циркуляции H₂ $2350 \text{ м}^3/\text{ч}$; степень превращения 60%. а — сухой C₁₆; б — сухой C₁₆ + 3% изо-C₅ОН; в — C₁₆ + H₂O (130 мм) при 57° C; г — C₁₆ + H₂O (22 мм) при 24° C; д — сухой C₁₆; е — сухой C₁₆ + 3% изо-C₅ОН.

приведены данные, полученные для цеолита первого типа. Добавка в сырье 3% пентанола-2 увеличивает каталитическую активность на 50%, поскольку температура, необходимая для 60%-ной конверсии, снижается на $6^\circ C$. То, что повышение активности обусловлено образованием воды, а не продуктом разложения спирта — пентана, доказывают результаты крекинга сырья, в которое вводили пары воды. Если вода присутствовала в сырье в слишком больших концентрациях, она снижала каталитическую активность, но когда исходный *n*-гексадекан насытили водяным паром при $25^\circ C$, то наблюдалось такое же повышение активности, как и при введении в сырье 3% пентанола-2. Показано, что подобное увеличение активности обратимо. При переходе от чистых углеводородов к промышленным нефтяным фракциям промотирующее действие воды снижается. Возможной причиной этого является наличие в сырье кислородсодержащих компонентов. Согласно Планку [18], механизм промотирующего действия H₂O на редкоземельные цеолиты предусматривает увеличение числа протонных центров в результате дополнительного гидролиза редкоземельных катионов. В то же время избыточные количества воды адсорбируются на активных центрах и, следовательно, снижают активность катализатора.

Не исключено, что промотирующее влияние воды не распространяется на водородные формы цеолита Y. Обратимая регенерация гидроксильных групп наблюдалась на редкоземельных формах цеолитов NY, а на декатионированный цеолит NY вода подобного действия не оказывает. Но если бы в качестве катализатора использовался цеолит типа Y, стабилизированный в парах воды, то промотирующее влияние воды должно было бы проявиться, как об этом говорят данные ИК-спектроскопии (рис. 13-7) [16].

Промышленное применение. Внедрение цеолитных катализаторов в промышленный процесс гидрокрекинга оказалось очень успешным. Первым был запущен процесс, разработанный калифорнийским филиалом компании Union Oil Co. [20]. Этот процесс получил название «Юникрекинг-Джи-эйч-си» (Jersey Hydrocracking). Лицензии на него продают компании Union Oil и Exxon. Серия цеолитных катализаторов, которые используются в различных технологических схемах, раз-

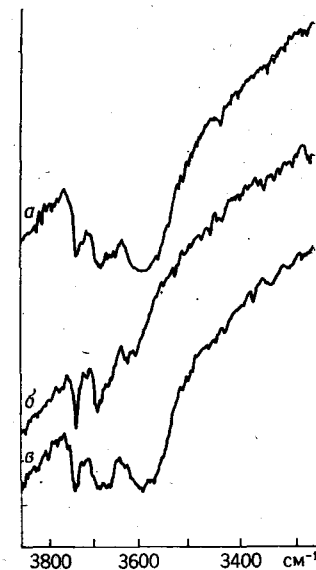


Рис. 13-7. Регенерация в парах воды гидроксильных групп в цеолите Y, стабилизированном активацией вакуумированием при $300^\circ C$ (а) и $750^\circ C$ (б), и вакуумирование при $300^\circ C$ после добавления паров воды (в) [16].

работана совместно компаниями Union Oil и Linde Division of Union Carbide. Первая установка гидрокрекинга вступила в строй в Лос-Анджелесе на нефтеперерабатывающем заводе фирмы Union Oil в конце 1964 г., а к 1973 г. ее производительность достигла 50 000 т [21, 22].

Существуют две принципиально различные схемы установок гидрокрекинга. Одна из них предусматривает предварительную каталитическую гидроочистку сырья до почти полного удаления серы и азота и последующий гидрокрекинг полученного гидрогенизата на кислотном катализаторе. Такое решение существенно увеличивает стоимость установки. Другая схема предполагает одноступенчатый гидрокрекинг в присутствии аммиака и сероводорода. Этот вариант стал возможным только после внедрения высококислотных цеолитных катализаторов, необычайно устойчивых к действию серу- и азотсодержащих соединений [23].

Принципиальная схема одноступенчатого процесса «Юникрекинг-Джи-эйч-си» показана на рис. 13-8. Поток сырья, смешанного с водородом, поступает в реактор гидроочистки, где проводится обессеривание и деазотирование, после этого очищенное сырье вместе с аммиаком и сероводородом подают в реактор гидрокрекинга. Степень превращения сырья до продуктов с заданным интервалом кипения

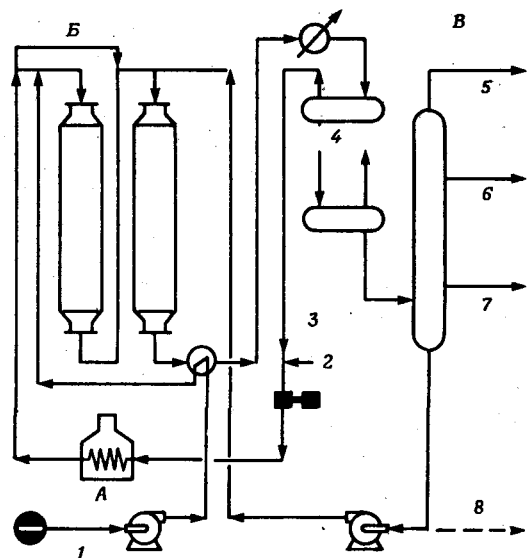


Рис. 13-8. Одноступенчатый гидрокрекинг («Юникрекинг-Джи-эйч-си») [21].

А — печь; Б — одноступенчатые реакторы; В — ректификационная колонна. 1 — неочищенное сырье; 2 — подпиточный водород; 3 — рециркулирующий водород; 4 — отдувочный газ; 5 — фракция $C_4 - C_6$; 6 — фракция C_7 + тяжелый бензин; 7 — реактивное или дизельное топливо; 8 — жидкий рециркулят или дополнительный продукт.

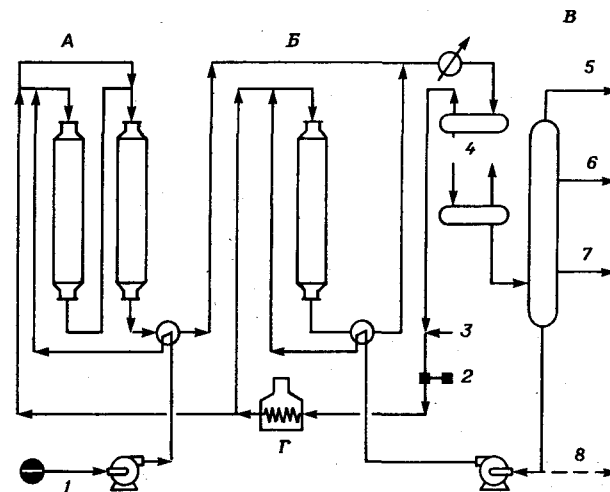


Рис. 13-9. Двухступенчатый гидрокрекинг («Юникрекинг-Джи-эйч-си») [21].

А — реакторы первой ступени; Б — реактор второй ступени; В — ректификационная колонна; Г — печь. 1 — неочищенное сырье; 2 — подпиточный водород; 3 — рециркулирующий водород; 4 — отдувочный газ; 5 — фракция $C_4, C_5 - C_6$; 6 — фракция C_7 + тяжелый бензин; 7 — реактивное или дизельное топливо; 8 — жидкий рециркулят или дополнительный продукт.

составляет 40–70% за проход. Продукты реакции, выходящие из реактора, охлаждают и отделяют катализат от рециркулирующего газа. Последний смешивают с сырьем и возвращают в реактор, а катализат подают в сепаратор низкого давления и перед разгонкой на отдельные фракции удаляют растворенные в нем газы. Непереработанное сырье либо возвращают в реактор крекинга путем рециркуляции, либо выводят из установки в виде дополнительного продукта, поскольку его наряду с другими видами гидроочищенного сырья можно использовать по своему назначению.

Сырье более разнообразного состава можно перерабатывать на двухступенчатой установке, которая отличается от одноступенчатой наличием дополнительного реактора крекинга [22, 23]. При таком двухступенчатом процессе (рис. 13-9) поток продуктов из первого реактора крекинга смешивают с продуктами, поступающими из второго реактора, и затем подают на ректификацию. Непрореагировавшее сырье возвращают во второй реактор и путем многократной рециркуляции добиваются его полной переработки. Глубина превращения сырья во втором реакторе достигает 60–80% за проход. Рециркулирующий газ, который отделяется от продуктов обоих реакторов в сепараторе высокого давления, очищают от аммиака и возвращают одним компрессором на повторный гидрокрекинг в оба реактора. Таким образом, катализатор в реакторе второй ступени работает в среде, не содержащей аммиака.

Таблица 13-9

Технологические показатели крупной промышленной установки одноступенчатого гидрокрекинга (процесс «Юникрекинг-Джи-эйч-си», бензиновый вариант) [24]

Характеристика сырья	Характеристика продуктов
$d_{15,5}^{15,5}$, г/см ³ 0,8794	Выходы
Фракционный состав, °С	C_1-C_2 , м ³ /л 0,018
н. к. 165	Жидкие углеводороды, об. %
10 263	изо- C_4 12,9
50 331	н- C_4 7,3
90 403	Бензиновые фракции
к. к. 450	$C_5-82^\circ\text{C}$ 32,7
Содержание серы, % 0,66	82-205°C (к. к.) 69,4
Содержание азота, % 0,023	Общее содержание продуктов
	C_4+ 122,3
	Потребление водородсодержащего газа, м ³ /л 0,29
	Свойства продуктов Бензин Бензин
	$C_5-82^\circ\text{C}$ 82-205°C
	$d_{15,5}^{15,5}$, г/см ³ 0,66 0,77
	Октановое число
	метод F-1 с 99,5 84,9
	3 мл ТЭС
	метод F-2 с 102,1 82,4
	3 мл ТЭС

Основной целью внедрения гидрокрекинга в США была переработка дистиллятов с целью получения бензина. Типичным примером одноступенчатой установки гидрокрекинга является установка «Юникрекинг-Джи-эйч-си» на нефтеперерабатывающем заводе Atlantic Richfield в Филадельфии [22, 24]. На этой установке можно перерабатывать ежедневно более 4000 т тяжелых прямогонных дистиллятов и каталитических газойлей. Гидрокрекинг проводится в двух последовательно установленных реакторах; непереработанное сырье возвращается во второй реактор. В предназначенный для переработки рециркулята реактор (внутренний диаметр 4 м) ежедневно может поступать более 7500 т жидкого сырья, т. е. больше, чем на какой-либо другой из действующих в настоящее время реакторов гидрокрекинга. В табл. 13-9 приведены данные о качестве сырья и выходах продуктов гидрокрекинга, полученные при эксплуатации этой установки. Легкий бензин, получаемый при гидрокрекинге, непосредственно используется для приготовления товарного бензина, а тяжелая бензиновая фракция поступает на установку риформинга.

Современные установки каталитического крекинга не пригодны для эффективной переработки тяжелого дистиллятного сырья, в част-

ности тяжелых каталитических газойлей, крекинг-остатков, флегмы термического крекинга и газойлей коксования. Существующие ограничения на содержание серы в дымовых газах, которые в будущем станут еще более жесткими, исключают использование этих видов сырья в качестве компонентов мазутного топлива. Однако такое тяжелое сырье, согласно данным, приведенным в работе [25], можно перерабатывать на установке одноступенчатого гидрокрекинга по схеме «на проток», при которой процесс проводится без обычно используемой многократной рециркуляции. В зависимости от потребности в тех или иных продуктах при эксплуатации этой установки можно остановиться на определенном варианте процесса и, подобрав соответствующие технологические параметры, получить: а) бензиновые фракции и очищенный газойль для каталитического крекинга, б) очищенный газойль для каталитического крекинга или в) малосернистое котельное топливо. В табл. 13-10 приведены характеристики

Таблица 13-10

Технологические показатели установки процесса «Юникрекинг-Джи-эйч-си» для переработки тяжелых каталитических газойлей с целью получения бензинов и очищенных газойлей [25]

Характеристика сырья	Характеристика продуктов
$d_{15,5}^{15,5}$, г/см ³ 1,0114	Выходы на сырье, об. %
Фракционный состав, °С	Бутаны 5,2
н. к. 254	Фракция $C_5-85^\circ\text{C}$ 8,8
5% 322	Фракция 85-224°C 31,8
30% 390	Фракция 224-343°C 33,8
50% 433	Остаток 343°C + 35,0
90% 548	Общее содержание продуктов
к. к. 578	C_4+ 114,6
Отгон, об. % 94	Бензиновая фракция 85-224°C
Содержание серы, % 4,57	$d_{15,5}^{15,5}$, г/см ³ 0,8189
Содержание азота, % 0,269	Октановое число по методу
Групповой состав углеводородов, %	F-1 с 3 мл ТЭС 91,3
Насыщенные 10,8	Содержание серы, % 0,0025
Ароматические и гетероциклические 84,2	Содержание азота, % < 0,1
Олефиновые 5,0	Групповой состав углеводородов, об. %
Кокс по Конрадсону, % 3,6	Насыщенные 10,7
Точка застывания, °С 10,0	Нафтеноты 48,3
Содержание металлов (Ni+V), % 0,7	Ароматические 41,0
	Газойль и остаток 343°C +
	$d_{15,5}^{15,5}$, г/см ³ 0,8911
	Содержание серы, % $9,4 \cdot 10^{-3}$
	Содержание азота, % $8 \cdot 10^{-4}$
	Групповой состав углеводородов, %
	Насыщенные 64,9
	Ароматические 35,1

сырья и продуктов его переработки. Состав продуктов показывает, что выход фракции с температурой начала кипения 340°С, практически не содержащей серы и азота, составляет 35%; эта фракция является очень хорошим сырьем для каталитического крекинга. Для того чтобы описанный процесс можно было использовать для переработки тяжелого сырья, был разработан особый цеолитный катализатор, содержащий неблагородные металлы. Соответствующая установка, спроектированная по заказу компании Getti Oil, была введена в строй в 1972 г. и с тех пор успешно эксплуатируется.

Учитывая возрастающий спрос на сырье для нефтехимической промышленности, фирма British Petroleum построила в Шотландии установку «Юникрекинг-Джи-эйч-си», на которой ежедневно перерабатывается 400 т сырья. На этой двухступенчатой установке гидрокрекинг подвергают либо вакуумные газойли с конечной температурой кипения 538°С, либо смеси вакуумного газойля с тяжелым газойлем каталитического крекинга; назначение процесса — получение легкого дистиллята и газообразных углеводородов [25]. Главным продуктом гидрокрекинга является широкая бензиновая фракция с температурой кипения 82–190°С, которая содержит около 60 об.% циклических соединений и представляет собой поэтому идеальное сырье для получения ксилолов. Кроме того, такой бензин можно использовать в производстве этилена.

Успехи в технологии получения цеолитных катализаторов позволяют менять химический состав катализатора в соответствии с качеством перерабатываемого сырья и составом целевых продуктов. Выбирая подходящую каталитическую систему и тот или иной вариант процесса, можно получать реактивное топливо с требуемыми характеристиками [22]. Так, данные табл. 13-11 показывают, что катализатор А, разработанный для получения бензина в одноступенчатом процессе гидрокрекинга, позволяет также после изменения некоторых рабочих параметров перерабатывать калифорнийский вакуумный газойль с высоким содержанием азота в реактивное топливо. Применив в тех же самых условиях катализатор В, предназначенный для одноступенчатого процесса получения турбореактивного топлива, удалось повысить выход этого топлива на 35%, а используя катализатор С в двухступенчатом варианте процесса гидрокрекинга, можно в широких пределах менять содержание ароматических компонентов в продуктах. В приведенном примере низкое содержание ароматических углеводородов соответствует требованиям, предъявляемым к реактивному топливу. В зависимости от катализатора и типа технологического процесса выход турбореактивного топлива может меняться от 45 до 60%. Содержание ароматических углеводородов меняется от 34 до 2 об.%, и такое колебание отражается на расходе водорода. Все три технологические схемы позволяют в случае необходимости повысить выход бензина до 100%. Приведенные примеры показывают, что гидрокрекинг пригоден для переработки сильно различающегося

Таблица 13-11

Технологические показатели установки для переработки тяжелого газойля с целью получения бензина и газотурбинного топлива на различных катализаторах (процесс «Юникрекинг-Джи-эйч-си») [22]

Характеристика сырья	Характеристика продуктов		
	Одноступенчатая схема катализатор А	Одноступенчатая схема катализатор Б	Двухступенчатая схема катализатор С
$d_{15,5}^{15,5}$, г/см ³	0,9321		
Фракционный состав, °С			
н. к.	271		
10	338		
50	387		
90	438		
к. к.	477		
Содержание серы, %	1,33		
Содержание азота, %	0,28		
Выходы C_1-C_3 , м ³ /м ³	26,0	8,9	19,6
Жидкие продукты, об. %			
Бутаны	12,1	8,2	8,6
C_5-C_6 (легкий бензин)	32,5	18,2	16,5
Бензин с фракцией C_7	40,6	34,1	34,4
Газотурбинное топливо	45,0	61,1	61,3
Общее содержание продуктов C_4+	121,2	121,7	120,8
Потребление водородсодержащего газа, м ³ /м ³	312	347	376
Качество продуктов C_5-C_8			
Октановое число по методу F-1 с 3 мл ТЭС	99,0	98,0	96,5
Бензин с фракцией C_7			
Октановое число по методу F-1 с 3 мл ТЭС	87,0	84,7	92,8
Содержание нафтеновых и ароматических углеводородов, об. %	70,1	68,2	68,3
Газотурбинное топливо			
$d_{15,5}^{15,5}$, г/см ³	0,8373	0,8265	0,8184
Содержание ароматических углеводородов, об. %	34	19	2,0
Максимальная высота некоптящего пламени, мм	13,6	20,1	29,7
Число вспышек	25	44	67
Температура вспышки, °С	47	52	19,5
Температура замерзания, °С	-46	-50	-54
Разгонка по методу ASTM (отбор 10–95%), °С	178–268	181–266	180–267

по составу сырья в самые различные продукты, другими словами, гидрокрекинг является наиболее универсальным процессом современной нефтеперерабатывающей промышленности.

Продолжительность работы цеолитных катализаторов в этих процессах обычно превышает 2 года, а последующая регенерация путем окислительного выжигания продуктов коксообразования практически восстанавливает исходную активность катализатора. После регенерации время пробега катализатора практически не уменьшается. При соблюдении технологического режима катализатор, по-видимому, способен работать в течение шести и более лет.

Внедрение новых цеолитных носителей, разработанных для процесса «Юникрекинг-Джи-эйч-си» даст возможность коренным образом изменить технологию гидрокрекинга. Исключительно высокая каталитическая активность новых катализаторов, содержащих благородные металлы, допускает значительное снижение рабочих давлений. В старых технологических схемах для уменьшения скорости дезактивации катализаторов и увеличения времени работы катализаторов без регенерации давление необходимо поддерживать на уровне 100–120 атм.

Гидрокрекинг играет важную роль в современной нефтепереработке. Насколько широко этот процесс будет применяться в дальнейшем, зависит от экономических факторов и изменения допустимых норм на всякого рода сбросы. Гидрокрекинг сможет найти применение в процессах, требующих гибкости по отношению к перерабатываемому сырью. Установки гидрокрекинга не загрязняют окружающую среду, более того, продукты гидрокрекинга не содержат потенциально опасных соединений. Рост удельного веса гидрокрекинга будет определяться возможностью использования тех преимуществ, которыми он отличается от конкурирующего с ним процесса каталитического крекинга. Решающим фактором при этом может оказаться снижение допустимого содержания примесей в газообразных отходах нефтеперерабатывающих заводов, особенно концентрации SO_2 в газах регенераторов на установках каталитического крекинга. Если снижение допустимых норм приведет к необходимости подвергать сырье для каталитического крекинга предварительной очистке, то развитие нефтепереработки пойдет по пути объединения процессов крекинга и гидрокрекинга.

Селектоформинг

В отличие от других рассмотренных в этой главе процессов селектоформинг представляет собой принципиально новый процесс, в котором используется специфическое свойство цеолитов — способность их к селективной адсорбции молекул определенных размеров. О механизме этого процесса и основных типах цеолитов — катали-

заторов селектоформинга подробно говорилось в других главах монографии, здесь же мы остановимся только на вопросах практического применения молекулярно-ситовых эффектов в катализе.

Молекулярно-ситовые эффекты отчетливо проявляются на примере адсорбции нормальных и разветвленных парафиновых углеводородов кальциевой формой цеолита А. Замещение в этом цеолите ионов натрия на ионы кальция приводит к тому, что нормальные парафины быстро диффундируют в каналах цеолита. Именно эта особенность цеолита А и используется при промышленном выделении нормальных парафинов из бензиновых и керосиновых фракций [26]. Сотрудники компании Mobil Oil показали, что молекулярно-ситовые свойства цеолитов с порами среднего размера можно использовать в реакциях каталитического превращения углеводородов. В частности, они установили возможность селективного выделения нормальных парафинов из смеси углеводородов при каталитическом крекинге на цеолитах типа оффретита — эрионита. Введение гидрирующего компонента (платины, палладия или никеля) позволяет применять эти цеолиты в селектоформинге — промышленном процессе переработки нефтяных дистиллятов или продуктов риформинга с целью селективного гидрокрекинга *n*-парафинов C_5 – C_9 [27].

Изучение каталитического крекинга на цеолитах с порами среднего размера показало, что для продуктов расщепления *n*-парафинов характерно преобладание фрагментов C_3 и отсутствие изобутана [28]. С этими данными хорошо согласуются результаты анализа продуктов крекинга *n*-гексана, представленных главным образом пропаном, концентрация которого падала с увеличением температуры крекинга от 370 до 480°С. Продукты крекинга *n*-пентана отличаются примерно эквимолярным соотношением этана и пропана. Однако если гидрокрекингу подвергается смесь *n*-пентана и *n*-гексана, то основным продуктом в этом случае вновь является пропан [29].

Одним из основных компонентов товарных бензинов, получаемых на большинстве нефтеперерабатывающих заводов, служит риформат, который образуется в результате переработки бензиновых фракций первичной перегонки на алюмоплатиновых катализаторах. При риформинге протекают главным образом реакции дегидрирования циклопарафиновых и изомеризации парафиновых углеводородов. Нормальные парафиновые углеводороды являются наиболее низкооктановыми компонентами риформата; их концентрация определяется равновесным составом соответствующих фракций при температурах 480–510°С, т. е. при обычных температурах риформинга. Октановое число продуктов риформинга увеличивается с ростом содержания ароматических углеводородов. В наиболее жестких условиях риформинга наблюдается дополнительное образование ароматических соединений в результате дигидроциклизации парафинов, но основной причиной увеличения концентрации ароматических производных все же является удаление парафинов при гидрокрекинге. Однако такой гидро-

крекинг одновременно снижает содержание как низкооктановых нормальных углеводородов, так и высокооктановых разветвленных изомеров, поэтому увеличение октанового числа достигается за счет снижения выхода продукта. Вместе с тем, если снизить жесткость риформинга, но очистить риформат от нормальных углеводородов путем селектоформинга, то образующийся бензин по качеству не будет уступать дистиллятам, получаемым в жестких условиях риформинга, а по выходу будет их превосходить. Кроме увеличения выходов, введение селектоформинга дает и другие преимущества: повышается производительность установки риформинга, а в результате уменьшения жесткости режима растет продолжительность рабочего цикла. Улучшение октановых характеристик или увеличение выхода зависит от качества сырья, и эти параметры можно легко вычислить, так как они являются функцией общего содержания нормальных углеводородов и числа атомов углерода в цепях. В табл. 13-12 приведен типичный состав продуктов селектоформинга.

Таблица 13-12

Селективный гидрокрекинг риформата [27]

Фракции	Содержание фракции, %			
	сырье	продукт	сырье	продукт
C ₁ , C ₂ , H ₂	7,0	7,8	13,6	16,6
C ₃	5,3	15,3	10,8	15,5
C ₄	5,9	6,3	10,8	8,9
изо-C ₅	6,4	7,6	8,7	8,0
n-C ₅	6,1	1,6	7,0	3,9
C ₆ +n-парафины	8,9	1,8	2,6	1,3
C ₆ +изопарафины+ароматические соединения	60,0	58,7	46,5	45,8
Октановое число бензина C ₅ + (по и.м. ^а без ТЭС)	86,1	93,5	96,5	99,5

^а Исследовательский метод.

Промышленный процесс. Селектоформинг проводят в реакторе с неподвижным слоем катализатора под давлением водорода. Рабочие параметры процесса меняются в следующих пределах [27]:

Давление, атм	15-40
Температура, °C	300-480
Объемная скорость, ч ⁻¹	1-10
Молярное соотношение сырье : водород	2-4

Катализатором служит сильно декатионированный эрионит с минимальным содержанием калия, в который вводится неблагородный

металл. Так же как и при гидрокрекинге на широкопористых катализаторах, активность катализатора селектоформинга увеличивается с уменьшением содержания остаточных катионов щелочных металлов [30]. В настоящее время в промышленности используют два варианта процесса селектоформинга. В первом варианте селектоформинг проводится на самостоятельной установке, а каталитический риформинг только обеспечивает ее водородом (рис. 13-10). Сырьем для селектоформинга служит риформат, который вначале смешивают

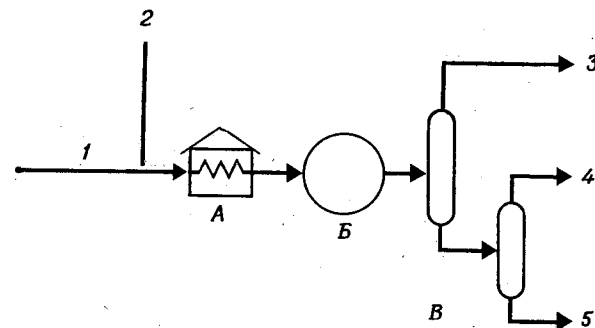


Рис. 13-10. Схема установки селектоформинга [27].

А — печь; Б — реактор; В — ректификационная колонна. 1 — исходный продукт; 2 — водородосодержащий газ; 3 — газ для нефтеперерабатывающего завода; 4 — сжиженный газ; 5 — высокооктановый бензин.

с водородом, а затем подают в реактор, содержащий катализатор, способный селективно расщеплять нормальные парафиновые углеводороды. На выходе из реактора продукты охлаждают и разделяют на водородосодержащий газ, сжиженный газ и высокооктановый бензин. В течение первых шести месяцев эксплуатации установки октановое число бензинов повысилось на 2-5 пунктов. Удаление нормальных парафинов снижает давление насыщенных паров риформинг-бензинов, поскольку эти парафины в больших концентрациях присутствуют в головной фракции сырья. В процессе селектоформинга улучшение октановых характеристик в различных фракциях происходит неодинаково: у низкокипящих продуктов октановые числа выше, чем у высококипящих. Поэтому во многих случаях риформинг-бензины вначале целесообразно разделить и на селектоформинг направить определенную узкую фракцию. Использование автономной системы селектоформинга позволяет улучшить качество не только риформатов, но и других продуктов, получаемых на нефтеперерабатывающем заводе.

Вторым вариантом селектоформинга является так называемая схема конечного реактора. По этой схеме процессы риформинга и селектоформинга проводят на одной установке: в первые реакторы

загружают катализаторы риформинга, а в последний (концевой) реактор помещают цеолитный катализатор, способный селективно крекировать нормальные парафиновые углеводороды. Этот катализатор используют либо в чистом виде, либо смешивая его в той или иной пропорции с риформирующим контактом. Хотя подобная схема обеспечивает большую гибкость процесса и снижает затраты на оборудование, высокие рабочие температуры вызывают крекинг пропана и бутана, что естественно снижает общий выход сжиженного газа и способствует образованию метана и этана. Время непрерывной работы катализатора селектоформинга по схеме концевого реактора составляет 1–2 г [31]. Регенерация лишь частично восстанавливает первоначальную активность катализатора. Значительное улучшение стабильности катализатора и повышение выхода бензинов было достигнуто при комбинировании селектоформинга с процессом риформинга на платино-рениевом катализаторе, известном под названием рениформинга [32].

Изомеризация парафиновых углеводородов

Одним из продуктов первичной переработки нефти является легкая фракция прямогонного бензина, состоящая главным образом из углеводородов C_5 – C_7 . Обычно при получении товарных бензинов эту фракцию в количестве 10–20% приходится добавлять к другим бензиновым фракциям, хотя из-за того, что она содержит большое количество нормальных и слаборазветвленных углеводородов, ее октановое число, как правило, не превышает 70 (по исследовательскому методу). Даже после добавления ТЭС октановые характеристики этой фракции ниже, чем у других компонентов товарных бензинов. Для того чтобы присутствие низкооктановых компонентов не ухудшало антидетонационных качеств бензина, на нефтеперерабатывающих заводах прибегают либо к ужесточению режима риформинга, что сопряжено со снижением выхода бензина, либо к увеличению добавок ТЭС в товарный бензин. Недавно Агентство по охране окружающей среды предложило вообще отказаться от добавок ТЭС в моторные топлива, и в связи с этим возрос интерес к реакции изомеризации парафинов как методу увеличения октановых показателей прямогонных бензиновых фракций.

Изомеризация является обратимой химической реакцией. На рис. 13-11 и 13-12 показана зависимость равновесного состава фракций C_5 – C_6 от температуры. Как гомогенные, так и гетерогенные каталитические реакции изомеризации при температурах 40–450°С сдвигают выходы продуктов в сторону образования равновесных смесей. Путем изомеризации нормальные и слаборазветвленные парафины можно превратить в сильноразветвленные высокооктановые компоненты практически без изменения общего объема. Октановые характеристики равновесных смесей пентанов и гексанов приведены на рис. 13-13 [33].

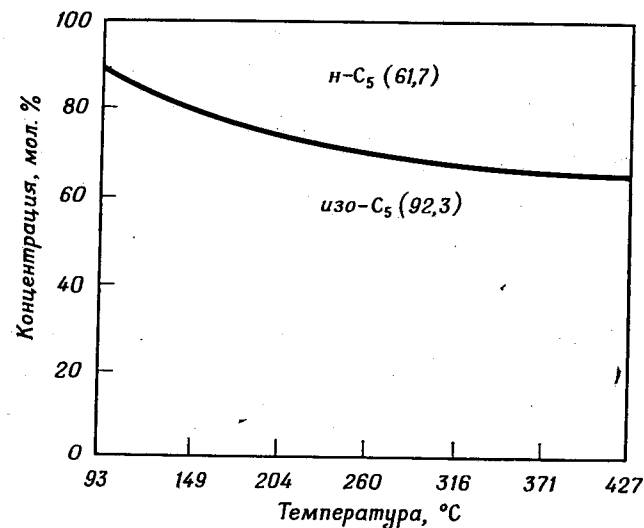


Рис. 13-11. Равновесное распределение изомеров пентана. В скобках указано октановое число, установленное по исследовательскому методу.

Наиболее эффективным процессом повышения октанового числа является низкотемпературная жидкофазная изомеризация в присутствии катализаторов Фриделя–Крафтса, так как в этом случае снижение температуры приводит к росту содержания в смеси высокооктановых компонентов — диметилбутанов и изопентана. Однако эти процессы предполагают использование сильных кислот, которые корродируют аппаратуру, и катализаторов, чувствительных к содержащимся в сырье примесям, что вынуждает проводить тщательную очистку сырья. В результате на практике проводится только низкотемпературная изомеризация *n*-бутана, так как достаточно чистый *n*-бутан можно получить при обычной перегонке. Изомеризацию на бифункциональных катализаторах (типа алюмоплатиновых) проводят обычно при температурах около 400°С, и поэтому эти катализаторы менее чувствительны к присутствию катализаторных ядов. Однако использование более высоких рабочих температур снижает эффективность переработки углеводородов в результате неблагоприятного равновесного распределения продуктов и уменьшения выходов из-за побочных реакций гидрокрекинга. Вместе с тем снижать рабочие температуры можно только до определенного предела, поскольку одновременно падает скорость изомеризации, а это затрудняет получение смеси продуктов с близким к равновесному составом в реакторах, рассчитанных на обычную пропускную способность. Необходимость достижения большей глубины превращения диктуется с одной стороны потребностью свести к минимуму затраты на обеспе-

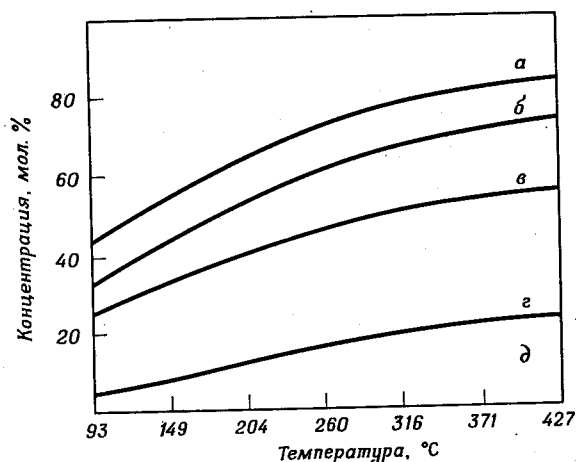


Рис. 13-12. Равновесное распределение изомеров гексана.

а — 2,2-диметилбутан (91,8); б — 2,3-диметилбутан (102); в — 2-метилпентан (74,5); г — 3-метилпентан (73,4); д — н-гексан (24,8). В скобках указано октановое число, установленное по исследовательскому методу.

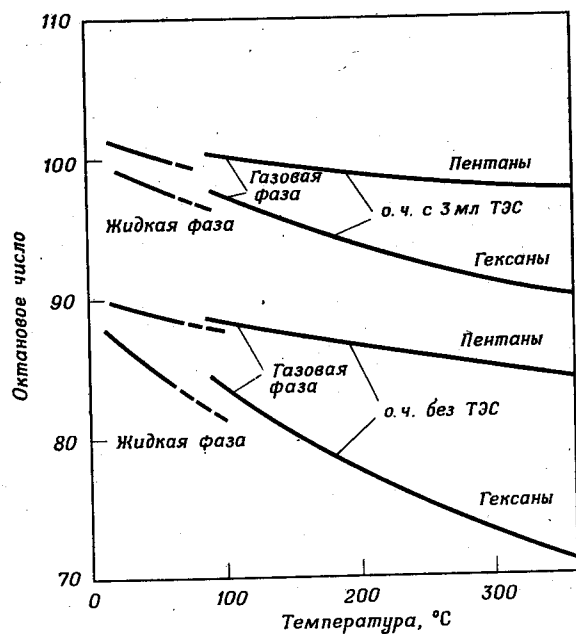


Рис. 13-13. Октановые числа равновесных смесей пентанов и гексанов [33]. Октановые числа установлены по исследовательскому методу.

чение высоких скоростей рециркуляции, а с другой — достигнуть больших выходов диметилбутанов. Скорость образования этих изомеров сравнительно низка, и любые отклонения соотношения продуктов от равновесных отражаются в первую очередь на выходах диметилбутанов. Повышение температуры процесса приводит не только к менее благоприятному распределению продуктов, но и усиливает реакции гидрокрекинга. Поэтому на данном катализаторе выбор оптимального температурного режима изомеризации любого парафина определяется следующими двумя условиями: повышение температуры реакции способствует увеличению скорости изомеризации, но при этом усиливается и гидрокрекинг. Если пентан и гексан необходимо изомеризовать вместе, то рабочие температуры должны быть благоприятны для превращения обоих углеводородов.

Первые данные по каталитической изомеризации на цеолитах были приведены Рабо и сотр. [34], которые исследовали активность цеолитов X и Y, содержащих платину. Эти авторы обнаружили, что на натриевых формах Pt-цеолитов изомеризация не протекает. Более активными были кальциевые формы, но наиболее эффективный катализатор был получен при введении платины в декатионированный цеолит Y. На примере платиновых цеолитов Y было изучено

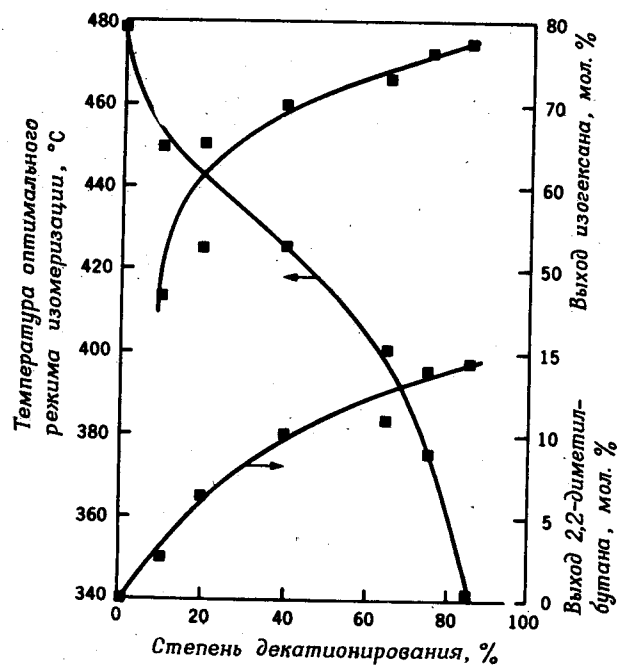


Рис. 13-14. Влияние степени декатионирования на каталитические свойства цеолита Y [34].

влияние глубины декатионирования на активность катализаторов в изомеризации гексана (рис. 13-14).

Образец NaY с соотношением Na/Al, равным 1, не способен изомеризовать *n*-гексан даже при 480°С. После удаления 10% катионов натрия активность цеолита была достаточной для изомеризации 50% исходного гексана при 400°С. Повышение степени декатионирования привело к дальнейшему росту активности и позволило проводить реакцию при значительно более низких температурах. Влияние замещения натрия на кальций при небольших степенях замещения сказывается не так сильно, как декатионирование. Сравнительное изучение узкопористых и широкопористых цеолитов (табл. 13-13) показало, что на узкопористых катализаторах образуется меньше продуктов изомеризации. Это, вероятно, связано с тем, что крупные молекулы продуктов с трудом диффундируют через узкие поры и подвергаются гидрокрекингу до пропана, этана и метана. Поэтому размер пор у эффективного катализатора изомеризации должен быть большим, чем критическое сечение молекул продуктов и реагентов. Значение размера пор цеолитных катализаторов рассматривается в работе [28]. К цеолитам, входные окна которых допускают диффузию изопарафинов, относятся X, Y, L, Ω и широкопористый морденит. Правда, использование цеолитов L и Ω сильно ограничено из-за того, что остаточные катионы калия и тетраметил-аммония трудно удалить, не разрушая кристаллическую структуру цеолита [14, 16].

Позднее Рабо и сотр. [35] показали, что палладийсодержащий цеолит Y в декатионированной форме с SiO₂/Al₂O₃, равным 5, способен превращать *n*-пентан и *n*-гексан в продукты, в которых соотношение изомеров близко к равновесным. В соответствии с данными табл. 13-14 *n*-пентан при 350°С и объемной скорости 2 ч⁻¹ на 65% превращается в изопентан. В тех же условиях, но при более низкой (350°С) температуре из *n*-гексана удалось получить смесь, которая содержала больше 15% 2,2-диметилбутана, а остальные продукты были представлены другими изомерами в почти равновесных соотношениях. Смеси углеводородов C₅-C₆ при пропускании над этими же катализаторами при 350°С образуют смесь изомеров, в которой содержится 13 мол.% 2,2-диметилбутана и 60 мол.% изопентана. Активность катализатора оставалась неизменной после работы в течение 1250 ч на *n*-гексане и больше 1400 ч на *n*-пентане. В конце этих рабочих периодов выход 2,2-диметилбутана превышал 14 мол.%, а выход изопентана 63 мол.%. По окончании опытов на поверхности катализатора не было обнаружено продуктов коксообразования. Введение воды в исходное гексановое или гептановое сырье в количествах, соответствующих насыщению, не приводило к заметному изменению активности или селективности катализаторов в течение нескольких дней непрерывной работы.

Рабо и сотрудники изучали также отравление катализатора серой;

Изомеризация ^a *n*-гексана на цеолитах, содержащих 0,5% Pt [34]

Таблица 13-13

Цеолит	Степень катионного обмена или декатионирования, %	Si/Al	Размер пор, Å	Температуры реакции, °С	Выход жидких продуктов, об. %	Содержание изогексана во фракции C ₆ , мол. %	Содержание 2,2-диметилбутана во фракции C ₆ , мол. %
Узкопористый	100 Na ⁺ , K ⁺	3,3	~4,8	400	91	8	<1
	21 Na ⁺ , 79 Ca ²⁺	3,3	~4,8	400	71	7	<1
	19 Na ⁺ , 81 H ⁺	3,3	~4,8	375	67	47	<1
Типа X	100 Na ⁺	1,2	~9-10	450	>98	2	0
	13 Na ⁺ , 87 Ca ²⁺	1,2	~8-9	400	91	13	<1
Типа Y	100 Na ⁺	2,5	~9-10	475	>98	5	0
	22 Na ⁺ , 78 Ca ²⁺	2,5	~9-10	375	>98	73	12
	15 Na ⁺ , 85 H ⁺	2,5	~8-9	350	>98	76	14

^a Условия реакции: объемная скорость 2,0 ч⁻¹, давление 30 атм, молярное соотношение H₂: углеводород=3:1.

Таблица 13-14

Изомеризация *n*-гексана и *n*-пентана на декатионированном цеолите Y, содержащем 0,5% Pd [35]

Сырье	<i>n</i> -Гексан	<i>n</i> -Пентан	Эквилярная смесь <i>n</i> -гексана и <i>n</i> -пентана
Температура, °C	330	350	340
Давление, атм	30	30	30
Объемная скорость, ч ⁻¹	2	2	2
Молярное соотношение H ₂ : углеводород	3	3	3
Сбщий выход жидких продуктов, %			
C ₁ -C ₃	0,8	0,3	1,8
C ₄	1,1	1,2	1,8
C ₅ +	98,1	98,5	96,4
Состав фракции C ₅ , мол. %			
Изопентан		65	58,8
<i>n</i> -Пентан		35	41,2
Состав фракции C ₆ , мол. %			
Гексан	21,8		23,3
3-Метилпентан	21,8		22,8
2-Метилпентан	33,3		} 40,7
2,3-Диметилбутан	8,0		
2,2-Диметилбутан	15,2		13,2

для этого на катализатор подавали *n*-пентан, в который вводили различные количества серы вплоть до 0,3%. При концентрации серы $6 \cdot 10^{-4}$ % активность катализатора не менялась в течение более 1000 ч. Из данных, приведенных в табл. 13-15, видно, что при концентрации серы в сырье $5,5 \cdot 10^{-3}$ % происходит обратимое отравление катализатора и уменьшение общей конверсии с 62,5 до 55%. После того как катализатор 2500 ч перерабатывал сырье, содержащее до 0,3% серы, его активность снизилась, но после пропускания через него чистого *n*-пентана восстановилась до исходного уровня.

Цеолиты типа Y, использованные в первые годы изучения цеолитных катализаторов, содержали приблизительно 2% Na₂O, т. е. то количество катионов натрия, которое остается незамещенным в обычных условиях ионного обмена. На таких катализаторах реакции необходимо было проводить при температурах 315–370°C. Впоследствии было обнаружено, что остаточные катионы оказывают большое влияние на каталитическую активность [36]. Применяя методы стабилизации, описанные в работах [37, 38], можно получить образцы с содержанием окиси натрия до 0,2%. Метод стабилизации

Таблица 13-15

Влияние серы на активность декатионированного цеолина Y, содержащего 0,5% Pd в реакции изомеризации *n*-пентана [35]

Содержание серы, % ^a	Содержание изопентана во фракции C ₅ , мол. %
$6 \cdot 10^{-4}$	62,5
$1,2 \cdot 10^{-3}$	61,0
$1,8 \cdot 10^{-3}$	60,0
$2,4 \cdot 10^{-3}$	58,5
$3,0 \cdot 10^{-3}$	57,5
$5,5 \cdot 10^{-3}$	55,0
0,3	27,0 ^b
0	62,5

^a В виде *n*-бутилмеркаптана.

^b Общая конверсия за 16 ч.

структуры цеолитов основан на промежуточном прокаливании декатионированных образцов, которое приводит к перераспределению катионов натрия в более доступные для обмена места и позволяет их практически полностью удалить при последующем обмене. Значительное повышение активности, сопровождающее замещение небольшого количества остаточного натрия, указывает на то, что в процессе термообработки катализаторов перед началом каталитической реакции ионы натрия перераспределяются и дезактивируют более доступные активные центры. Представление о влиянии остаточных

Таблица 13-16

Влияние остаточного натрия на активность катализатора Pd-HY в реакции гидроизомеризации *n*-пентана^a [39]

Относительная кристалличность (по данным рентгенографии)	Na ₂ O, %	Температура 30%ной конверсии, °C
90	2,02	305
80	0,27	300
80	0,02	250

^a Условия реакции: молярное соотношение H₂: *n*-C₅=2,5; давление 30 атм; объемная скорость 1 ч⁻¹.

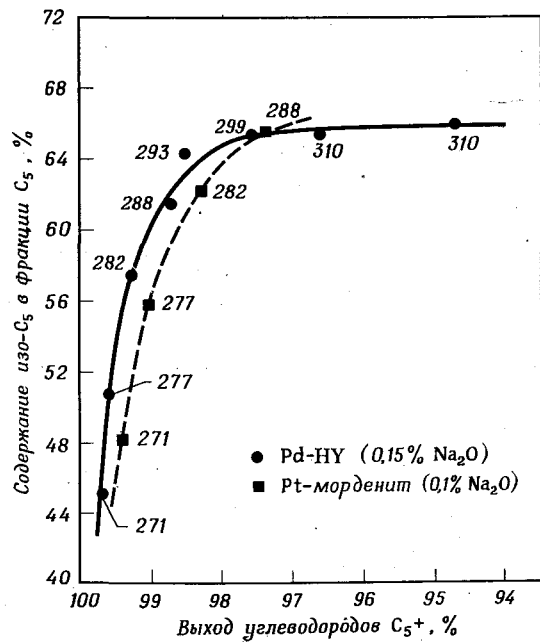


Рис. 13-15. Изомеризация *n*-пентана на цеолите Y и мордените с низким содержанием натрия [42].

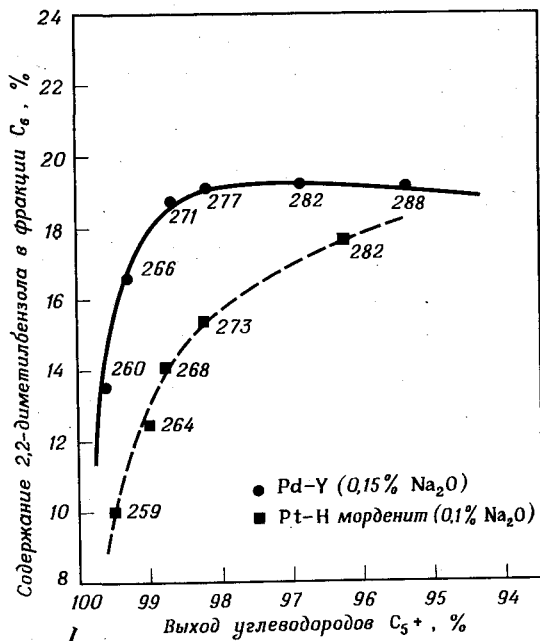


Рис. 13-16. Изомеризация *n*-гексана на цеолите Y и мордените с низким содержанием натрия [42].

катионов натрия на активность цеолита Y в реакции изомеризации пентана дает табл. 13-16. Снижение концентрации Na₂O от 0,27 до 0,02% на 50°С уменьшает температуру, необходимую для достижения 30%-ной конверсии [39]. Этот рост активности приводит к тому, что температура каталитических реакций снижается, в продуктах переработки наблюдается более благоприятное распределение изомеров пентана и гексана (рис. 13-15 и 13-16) и одновременно подавляются процессы гидрокрекинга [42].

Очень высокую активность в гидроизомеризации проявляет морденит. В отличие от цеолитов типа Y в мордените все катионы легко обмениваются на ионы аммония в обычных условиях ионного обмена. Это дает возможность получать образцы морденита с очень низким содержанием натрия (<0,01% Na₂O) [39]. Хотя декатионированный морденит, полученный через NH₄⁺-форму, проявляет активность в изомеризации, активность H-морденита, приготовленного путем кислотной обработки и обмена с аммонийными солями, значительно выше [40]. Таким образом, под действием растворов кислот происходит не только удаление катионов, но и извлечение части алюминия из каркаса, что увеличивает доступность каналов морденита

Таблица 13-17

Гидроизомеризация *n*-пентана на цеолитах с различным соотношением SiO₂/Al₂O₃

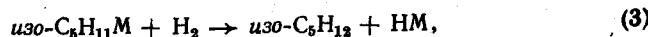
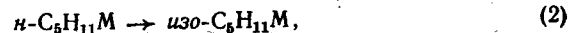
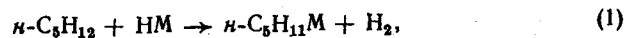
Pd-H-Морденит [41] ^a		
Na, %	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Относительная активность
0	12	100
0,9	14	50
0,03	25	78
0	77	47
0,03	93	23
Pt-H-Морденит [39] ^b		
Na, %	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Относительная активность
0,03	10	100
0,02	17	135
0,02	25	84

^a 288°С, 32 атм, молярное соотношение H₂:C₅ = 3,2.

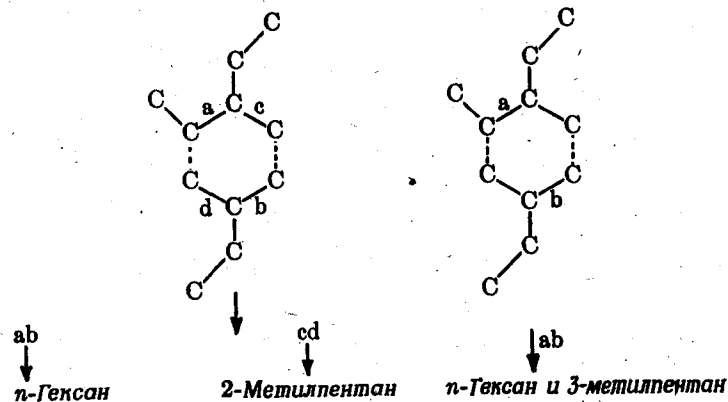
^b 250°С, 30 атм, молярное соотношение H₂:C₅ = 2,5.

для молекул реагентов и продуктов реакции. В синтетическом мордените молярное соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ примерно равно 10. Однако, проводя обработку цеолита сильной неорганической кислотой, можно значительно повысить это соотношение и добиться почти полного удаления алюминия. Увеличение доступности каналов морденита в результате кислотной обработки подтверждается ростом адсорбции декалина морденитом по мере удаления Al_2O_3 [41]. Влияние соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ на активность морденита в изомеризации пентана показано в табл. 13-17 [39]. Оптимальная активность соответствует $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, равному 17, при более глубоком деалюминировании число кислотных центров сильно снижается и соответственно падает активность.

Чтобы понять механизм этой реакции, целесообразно рассмотреть зависимость изомеризирующей активности от парциального давления водорода. Из данных, опубликованных Миначевым и сотр. [43], следует, что активность Н-морденита (НМ) в изомеризации обратно пропорциональна парциальному давлению водорода и что реакция протекает в соответствии со следующей схемой:



где $n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{M}$ и $\text{изо-C}_5\text{H}_{11}\text{M}$ — карбониевые ионы, связанные с активными центрами цеолита. Увеличение парциального давления водорода приводит к сдвигу равновесия в уравнении (1) влево и, таким образом, снижает активность. Для изомеризации гексанов был предложен бимолекулярный механизм [44], согласно которому молекулы гексанов адсорбируются на поверхности катализатора атомами угле-



рода в положениях 1 и 3 с образованием промежуточных соединений типа циклогексана. Ниже на примере 3-метилпентана показано, как в результате расщепления отдельных связей С—С этого комплекса образуются различные изомеры гексана.

Было показано очень точное совпадение между составом продуктов изомеризации индивидуальных гексанов и соотношениями изомеров, рассчитанными из предложенного механизма. В пользу бимолекулярного механизма свидетельствует также состав продуктов изомеризации бутанов и пентанов.

Если реакция проводится в атмосфере водорода, а катализатором служит цеолит, не содержащий гидрирующего компонента — благородного металла, то на поверхности катализатора происходит отложение кокса, в результате чего каталитическая активность цеолита быстро снижается. Введение платины в Н-морденит не только увеличивает селективность, но и препятствует дезактивации катализатора, как это видно из данных рис. 13-17 [39]. Можно даже предположить, что роль благородного металла сводится только к подавлению коксообразования. Авторы работы [45] вводили платину и палладий в лантановую и аммонийную форму цеолита Y с $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, равным 5,0, путем обмена в растворах, содержащих тетрааммиакаты платины и палладия, а затем изучали влияние содержания благородных металлов на активность. Оказалось, что даже небольшие количества благородных металлов повышают активность катализаторов изомеризации *n*-гексана. По мере увеличения содержания металла вплоть до оптимального значения активность катализатора растет линейно. Данные, приведенные на рис. 13-18 и 13-19, показывают, что если сравнивать оптимальные весовые количества этих

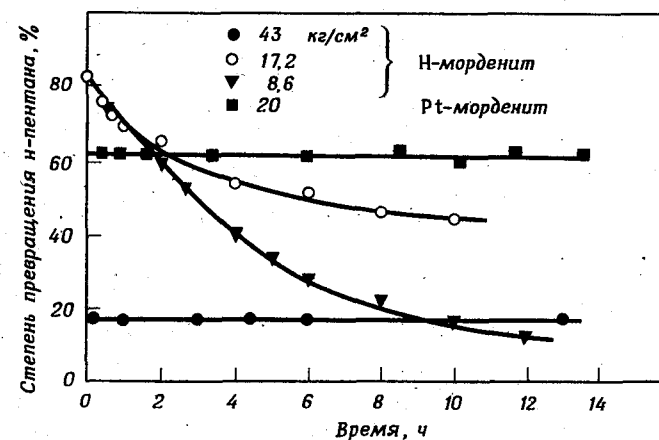


Рис. 13-17. Изомеризация *n*-пентана на морденитах [39].

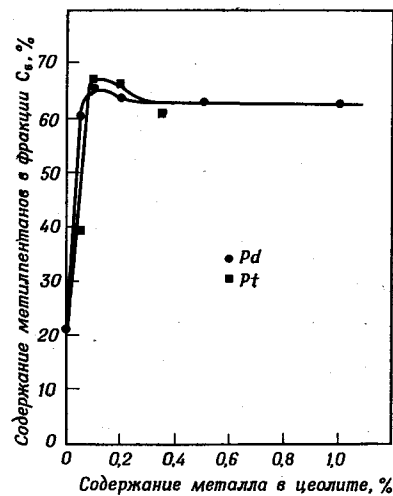


Рис. 13-18. Влияние содержания благородных металлов на образование метилпентана [45].

металлов в реакциях получения метилпентана и диметилбутана, то создается впечатление, что палладий вдвое эффективнее платины. Однако при пересчете на атомные проценты эффективность обоих металлов примерно одинакова, но атомный вес платины в два раза больше, чем у палладия. В промышленных условиях содержание благородного металла в катализаторе определяется его способностью насыщать ароматические углеводороды и препятствовать их конденсации на поверхности, а это зависит и от давления водорода, и от концентрации соединений серы в сырье.

Процесс «Хайзомер». Фирма Shell Oil разработала газофазный процесс изомеризации на цеолитном катализаторе при парциальном давлении водорода 26–30 атм и 260°С. Соответствующая промышленная установка была построена на итальянском нефтеперерабатывающем заводе в г. Ла-Специя. Катализатор для этого процесса, названного «Хайзомер», поставляет Union Carbide. Он представляет собой цеолит с высокой кислотностью и очень низким содержанием натрия, в котором тонко диспергирован благородный металл [33].

Опубликованные данные испытаний на пилотной установке, полученные при переработке гидроочищенной фракции C₅–C₆ ближневосточной нефти, сведены в табл. 13-18. В этих условиях получалось 95–97% жидких дебутанизированных бензинов с октановыми числами на 12 пунктов выше, чем у исходного сырья (по исследовательскому

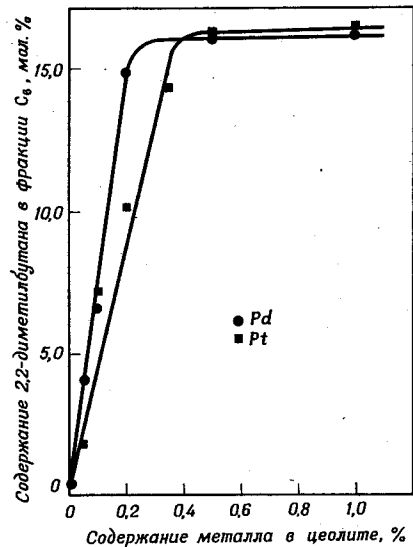


Рис. 13-19. Влияние содержания благородных металлов на образование 2,2-диметилбутана [45].

методу без добавки ТЭС), причем эти характеристики практически соответствуют октановым числам равновесной смеси изомеров C₅–C₆. Ароматические соединения количественно гидрируются до соответствующих нафтенов, и, если их содержание в сырье не превышает 2%, они не ухудшают селективность катализатора. Гептан и углеводороды с более высоким молекулярным весом подвергаются гидрокрекингу до пропана и изобутана. Процесс можно проводить, даже если в сырье содержится больше 4% углеводородов C₇, однако в этом случае селективность конверсии снижается, поэтому желательно, чтобы концентрация этих соединений не превышала 2%. Снижение селективности под влиянием гептанов, вероятно, вызвано уменьшением доступности каталитически активных центров для реагирующих молекул вследствие дополнительного образования продуктов крекинга — крупных газообразных углеводородов.

Технологическая схема изомеризации фракции C₅–C₆ (процесс

Таблица 13-18

Характеристики сырья и продуктов изомеризации фракции C₅–C₆ ближневосточной нефти, проведенной на пилотной установке при 260°С [33]

	Сырье	Продукты изомеризации
Октановое число бензинов C ₅ +		
и. м. без ТЭС	67,5	79,2
и. м. с 3 см ³ ТЭС	87,4	94,3
Выход углеводородов C ₅ + по отношению к их содержанию в исходном сырье, %		96,5
Фракционный состав, %		
метан		0,18
этан		0,18
пропан		1,06
изобутан		1,60
n-бутан	0,57	1,10
изопентан	17,43	31,33
n-пентан	28,12	15,07
2,2-диметилбутан	0,44	9,34
2,3-диметилбутан	1,97	4,06
2-метилпентан	12,43	14,39
3-метилпентан	9,72	9,91
n-гексан	21,15	8,35
циклопентан	1,75	1,30
метилциклопентан	3,26	1,50
циклогексан	0,88	0,63
бензол	1,11	
C ₇ +	1,17	

Таблица 13-19

Характеристики сырья и продуктов изомеризации фракции C_5-C_6 , проведенной на промышленной установке [46]

Характеристика сырья и продуктов	1		2			3а
	Сырье	Продукт	Сырье	Продукт	Сырье	Продукт
$d_{15,4}^{15,4}$, г/см ³	0,638	0,635	0,635	0,632	0,642	0,637
Октановое число						
и. м. без ТЭС	73,2	82,1	74,9	82,7	74,5	82,4
и. м. с 3 см ³ ТЭС	90,8	96,0	91,8	96,4	91,5	96,2
Выход углеводородов C_6+ по отношению к их содержанию в исходном сырье, %		97,4		97,3		97,3
Фракционный состав, %						
изобутан	0,2	0,5	0,2	0,5	0,2	0,5
<i>n</i> -бутан	0,5	1,3	0,5	1,3	0,5	1,3
изопентан	29,3	49,6	35,1	55,9	26,8	46,9
<i>n</i> -пентан	44,6	25,1	48,3	26,1	38,5	20,9
циклопентан	2,2	1,9	1,6	1,2	2,1	1,3
2,2-диметилбутан	0,6	5,0	0,6	3,0	2,2	7,3
2,3-диметилбутан	1,8	2,2	1,1	1,3	2,6	2,6
2-метилпентан	9,3	7,0	5,7	5,1	12,3	9,4
3-метилпентан	4,6	4,3	3,0	3,0	7,4	5,4
<i>n</i> -гексан	6,7	2,9	3,4	2,2	6,4	3,6
метилциклопентан	0,2	0,2	0,4	0,3	0,7	0,5
циклогексан	—	—	—	0,1	—	0,3
бензол	—	—	0,1	—	0,3	—
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

^а После регенерации.

«Шелл Хайзомер») приведена на рис. 13-20. В табл. 13-19 собраны рабочие показатели, полученные на первой промышленной установке [46]. Сырьем для установки служили прямогонные фракции C_5-C_6 , предварительно подвергнутые гидроочистке. Исследование активности и селективности катализатора после двухлетней работы установки показало, что дезактивации его не происходит. При снижении активности катализатора его можно регенерировать непосредственно в реакторе; как видно из данных табл. 13-19, после регенерации активность полностью восстанавливается.

Присутствие серосодержащих соединений мало влияет на эффективность процесса, и катализатор не отравляется, если концентрация серы составляет около $1 \cdot 10^{-3}\%$. Дезактивации не происходит и при увеличении концентрации серы до $3,5 \cdot 10^{-3}\%$. Процесс можно проводить при содержании воды $5 \cdot 10^{-3}\%$. Стабильность работы ката-

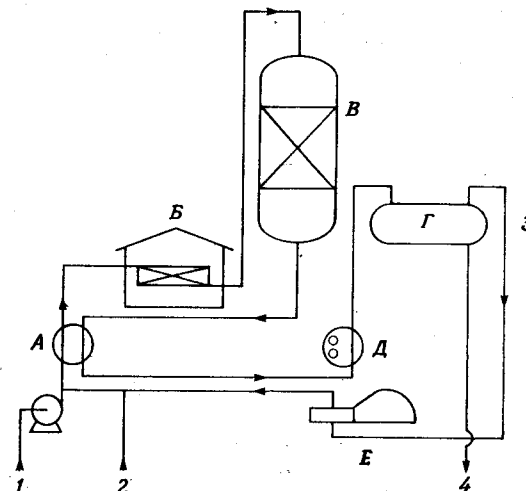


Рис. 13-20. Изомеризация по схеме «Шелл Хайзомер» [33].

А — сырьевой теплообменник; Б — сырьевая печь; В — реактор; Г — сепаратор; Д — холодильник; Е — газовый рециркулирующий компрессор. 1 — сырье; 2 — циркулирующий водородсодержащий газ; 3 — рециркулирующий газ; 4 — продукт.

лизатора и глубина превращения сырья не ухудшаются при переработке фракций, насыщенных парами воды. Присутствие в сырье минимальных количеств воды благоприятно сказывается на активности цеолитных катализаторов изомеризации [47]. Установка изомеризации в г. Ла-Специа объединена с установкой риформинга, такое комбинирование позволяет использовать некоторые общие аппараты и линии (рециркуляцию, холодильники и стабилизаторы продуктов) и значительно снизить капиталовложения.

Максимальное октановое число получаемых продуктов зависит от равновесного распределения изомеров при данной температуре. Дальнейшего улучшения октановых чисел можно достичь путем выделения из изомеризата нормальных парафинов и их последующей многократной рециркуляции. В процессе изомеризации, разработанном Union Carbide, объединены процессы «Изолив» — разделение изомерных и нормальных углеводородов на цеолитах — и «Хайзомер» [46]. Внедрение этого газофазного процесса позволило повысить октановые числа фракций C_5-C_6 не на 12, как при изомеризации без отделения *n*-парафинов, а примерно на 20 (качество бензина по исследовательскому методу без добавки ТЭС).

Изомеризация ксилолов

Основным источником ксилолов в промышленности является ароматизированная фракция углеводородов C_8 , получаемая при каталитическом риформинге нефтяных дистиллятов. Эта ароматизирован-

ная фракция содержит этилбензол и три изомера ксилола, каждый из которых широко применяется в качестве исходного сырья для получения важных нефтехимических продуктов. Этилбензол используется при производстве стирола, *n*-, *o*- и *m*-ксилол — при производстве терефталевой, фталевой и изофталевой кислот соответственно. Наибольший интерес представляет выделение *n*- и *o*-ксилолов из ароматизированной фракции углеводородов C_8 , поэтому для увеличения выходов этих изомеров было разработано множество процессов. Этилбензол и *o*-ксилол можно отделить от смеси *n*- и *m*-ксилолов, а затем разделить ректификацией. Однако подобный метод не пригоден для разделения *m*- и *n*-изомеров, так как температуры кипения у них очень близки. Разделение этих углеводородов проводят методом дробной кристаллизации, используя значительное различие в их температурах затвердевания. Однако указанным методом можно выделить всего лишь около 60% чистого *n*-ксилола, поскольку он легко образует эвтектические смеси с другими изомерами. В результате выход *n*-ксилола из типичной фракции углеводородов C_8 состава 20% этилбензола, 20% *o*-ксилола, 40% *m*-ксилола составляет всего 12%. Сравнительно недавно фирма Universal Oil Products разработала и внедрила способ разделения компонентов фракции C_8 путем адсорбции на цеолитах (процесс «Парекс»), позволяющий выделить из смеси почти 100% *n*-ксилола [48]. С целью значительного повышения выходов *o*- и *n*-ксилолов обедненные этими изомерами смеси можно вначале подавать на установку изомеризации, чтобы получить продукты с равновесным составом C_8 -углеводородов, а затем вновь на аппарат для отбора *o*- и *n*-ксилолов. Равновесный состав изомеров ксилола мало зависит от температуры (табл. 13-20), поэтому добиться более благоприятного соотношения изо-

Таблица 13-20

Расчетные значения равновесных концентраций ксилолов и триметилбензолов [49]

Температура, К	Общее содержание ксилолов, %	Общее содержание продуктов трансалкилирования, %	Нормированный состав продуктов					
			ксилолы			триметилбензолы		
			<i>o</i>	<i>m</i>	<i>n</i>	1, 2, 3	1, 2, 4	1, 3, 5
300	45,5	53,4	16,4	59,8	23,8	5,4	57,6	36,9
350	46,1	53,8	17,6	58,3	24,1	7,1	59,4	33,5
400	46,5	53,4	18,9	56,8	24,2	8,8	60,8	30,5
450	46,5	53,6	20,1	55,7	24,2	10,0	61,6	28,3
500	46,4	53,6	21,2	54,8	24,0	11,2	62,4	26,4
550	46,5	53,6	22,0	54,0	24,0	12,6	62,1	25,4
600	46,6	53,4	22,9	53,2	23,8	13,9	61,7	24,4

меров, меняя лишь интервал рабочих температур, не представляется возможным [49].

Каталитическая изомеризация ксилолов в присутствии $AlCl_3$ была одной из первых реакций, исследованных Фриделем и Крафтсом [50]. Впоследствии при изучении механизма изомеризации ксилолов в системе $BF_3 - HF$ было показано, что количество катализатора оказывает значительное влияние на состав равновесной смеси ксилолов [51]. Состав продуктов изомеризации соответствует расчетному равновесному составу только при низких концентрациях катализатора, а при повышенном содержании катализатора выход *m*-ксилола приближается к 100%. Поэтому было высказано предположение, что изомеризация идет по внутримолекулярному механизму через стадию образования σ -комплексов.

Различия в составах равновесных смесей, которые наблюдались при изменении концентрации катализаторов, авторы работы [51] связывали с различной стабильностью комплексов катализатор — углеводород. Известно, что комплекс между *m*-ксилолом и катализатором более устойчив, чем соответствующие комплексы, образованные *o*- и *n*-ксилолами. Изомеризация сопровождается диспропорционированием ксилолов до толуола и триметилбензолов; эту реакцию, иногда называемую трансалкилированием, можно подавить, разбавляя исходное сырье толуолом.

Жидкофазная изомеризация ксилолов имеет существенный недостаток, который заключается в том, что продукты, состав которых близок к равновесному, можно получить только при низких концентрациях катализатора, а следовательно, и при малых скоростях реакции. Низкие выходы изомеризата объясняются и другими причинами, в частности растворением катализатора в продуктах и потерями в результате образования шлама.

Изомеризацию ксилолов можно также проводить в газовой фазе в присутствии водорода на бифункциональном алюмосиликатном платиновом катализаторе. Соответствующие процессы были разработаны и внедрены в промышленность. Совместное действие благородного металла и водорода препятствует отложе-

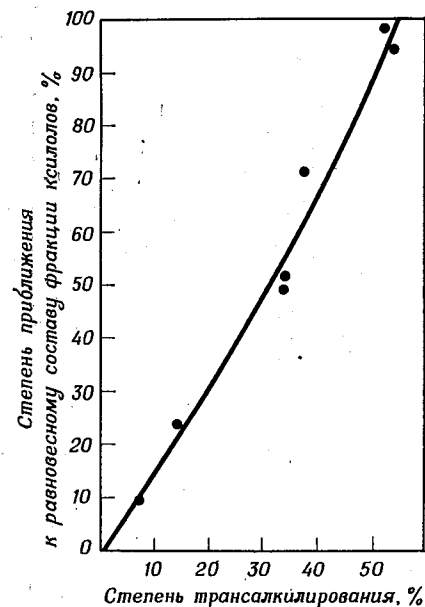


Рис. 13-21. Зависимость изомеризации *o*- и *m*-ксилола от глубины трансалкилирования [49].

нию на поверхности катализатора продуктов уплотнения, а также способствует превращению этилбензола в изомеры ксилола. В жидкофазной изомеризации образование ксилолов из этилбензолов не происходит. В работе [52] показано, что при изомеризации этилбензола до ксилолов образуются промежуточные гидрированные соединения. Распределение ксилолов приближается к равновесному при температуре около 400°C. Однако и в этом случае выход продуктов изомеризации ниже теоретического из-за образования низкомолекулярных углеводородов в результате гидрокрекинга и ароматизации до соединений C_9+ .

Одно из первых исследований каталитической изомеризации ксилолов на цеолитах было опубликовано в 1969 г. [49]. В качестве катализатора авторы использовали лантан-аммонийную форму цео-

Таблица 13-21

Изомеризация *o*- и *m*-ксилолов [49]

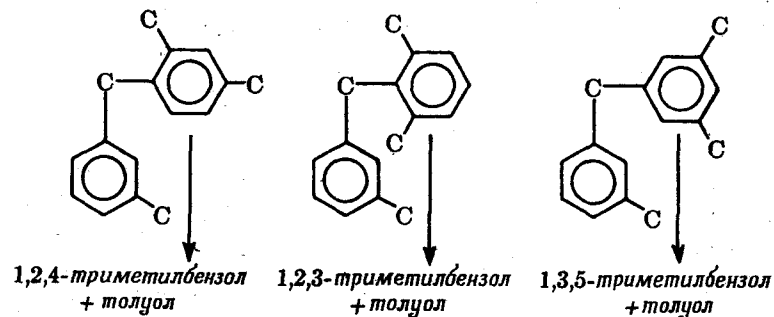
Углеводород	Состав продуктов, отобранных после 20 ч работы при 300°C и 13 атм, мол. %	
	<i>o</i> -ксилол	<i>m</i> -ксилол
Бензол	1,7	2,6
Толуол	16,3	18,9
<i>o</i> -Ксилол	9,6	9,8
<i>m</i> -Ксилол	27,8	25,6
<i>n</i> -Ксилол	9,3	9,8
1,2,3-Триметилбензол	2,7	2,7
1,2,4-Триметилбензол	22,6	20,4
1,3,5-Триметилбензол	9,9	9,8
Трансalkилирование, %		
	53,2	54,8
Нормированное распределение, %		
<i>o</i> -Ксилол	23,5	21,6
<i>m</i> -Ксилол	53,8	56,8
<i>n</i> -Ксилол	22,7	21,6
1,2,3-Триметилбензол	7,5	8,1
1,2,4-Триметилбензол	64,3	61,3
1,3,5-Триметилбензол	28,2	30,6

лита Y с SiO_2/Al_2O_3 , равным 5. Результаты более ранних работ по каталитической изомеризации диэтилбензолов и *трет*-бутилфенолов позволяют сделать вывод, что реакция идет по механизму позиционной изомеризации через трансalkилирование [53, 54]. Изомеризация индивидуальных изомеров ксилола неизбежно сопровождается трансalkилированием, и, чем больше глубина трансalkилирования, тем больше степень изомеризации (рис. 13-21). Согласно данным табл. 13-21, основными продуктами трансalkилирования при 300°C являются толуол и триметилбензолы, а состав смеси продуктов соответствует равновесному распределению углеводородов, приведенному в табл. 13-20.

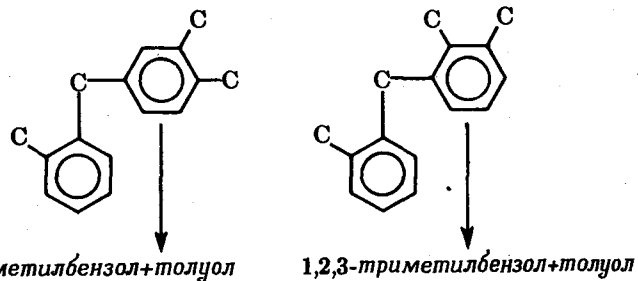
Изомеризация трех индивидуальных изомеров ксилолов изучалась при малой глубине конверсии. Изменение состава ксилолов и триметилбензолов с увеличением глубины конверсии показало, что изомеризация ксилолов протекает через стадию образования изомеров триметилбензола. При тех степенях превращения, когда состав продуктов сильно отличается от равновесного, изомеризация *n*-ксилола сопровождается более значительным по сравнению с *o*- и *m*-ксилолами трансalkилированием. Если экспериментальные условия те же самые, при которых проводят изомеризацию ксилолов, толуол и триметилбензол дают равновесную смесь ксилолов. В ксилольной фракции продуктов превращения толуола и 1,2,4- или 1,2,3-триметилбензола содержание *o*-ксилола превышает его равновесную концентрацию, а 1,3,5-триметилбензол и толуол образуют смесь, в которой доля как *o*-, так и *n*-ксилола выше равновесной.

Реакция, по-видимому, идет по межмолекулярному механизму через стадию образования промежуточного соединения типа дифенилметана. Такой механизм налагает определенные ограничения на соотношение изомеров — продуктов реакции трансalkилирования.

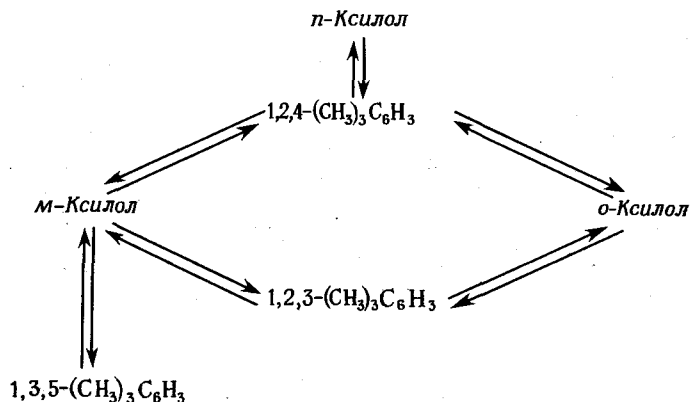
В процессе трансalkилирования *m*-ксилола из промежуточного соединения могут образоваться все три изомера триалкилбензола.



o-Ксилол дает такое промежуточное соединение, из которого может образоваться только один из двух изомеров: 1,2,3- или 1,2,4-триметилбензол.



В то же время *p*-ксилол, у которого четыре эквивалентных незамещенных положения в кольце, может превращаться только в 1,2,4-триметилбензол. С учетом отмеченных ограничений изомеризацию ксилолов можно изобразить следующей, хорошо согласующейся с полученными экспериментальными данными схемой:



Рассмотрев ранние экспериментальные данные, изложенные в работе [51], Ланевала и Болтон пришли к выводу, что выяснение истинного механизма жидкофазной изомеризации в присутствии $\text{BF}_3 \cdot \text{HF}$ затруднено из-за образования комплекса катализатор — углеводород. Внутримолекулярный механизм, предложенный для кислотной каталитической изомеризации ксилола, возможно, отражает повышенную стабильность σ -комплексов *m*-ксилола и 1,3,5-триметилбензола по сравнению с комплексами других изомеров. Основным доводом в пользу внутримолекулярного механизма является отсутствие прямого превращения *p*-ксилола в *o*-ксилол и наоборот. Изучение изомеризации отдельных изомеров показало, что пока соотношение *o*- или *p*-ксилола и кислотного катализатора не достигнет 1:1, продуктами изомеризации являются σ -комплексы *m*-ксилола и мезитилена с катализатором. С повышением этого отношения устанавливается равновесие между жидкой кислой фазой и углево-

дородом и постепенно образуется равновесная смесь изомеров. Вероятно, использование цеолитов может оказать существенную помощь и при изучении других реакций, для которых выяснение механизма в жидкофазных условиях затруднено из-за образования комплексов между углеводородами и катализатором.

По мнению Чичери [55], каталитическая изомеризация ксилолов на цеолитах может идти по внутри- и по межмолекулярному механизму, причем вклад того или иного механизма зависит от конкретной температуры реакции. Изучая изомеризацию 1-метил-2-этилбензола на кальций-аммонийной форме цеолита Y, Чичери оценивал этот вклад по отношению выходов ксилолов и этилбензола. Он [55] считает, что при температурах выше 300°C изомеризация главным образом происходит путем 1,2-сдвигов, а при температурах ниже 200°C преобладает трансалкилирование, в области $200\text{--}300^\circ\text{C}$ реакция идет по двум механизмам. Следует заметить, что выводы Чичери плохо согласуются с данными работы [49], авторы которой показали, что при 300°C ксилол изомеризуется через трансалкилирование. Однако надо учесть, что Чичери использовал катализатор $\text{Ca}(78)\text{NH}_4(22)\text{Y}$, значительно уступающий по активности редкоземельно-аммонийной форме $\text{PZ}(40)\text{NH}_4(40)\text{Na}(20)\text{Y}$, на которой проводили изомеризацию Ланевала и Болтон. Поэтому вполне возможно, что вклад того или иного механизма при данной температуре зависит также и от активности катализатора.

Представление о том, что изомеризация ксилолов при повышенных температурах протекает по внутримолекулярному механизму и что ее глубина зависит от общей активности катализатора, подтверждают данные еще одной работы. Изучение изомеризации *m*-

Таблица 13-22

Изомеризация^a *m*-ксилола на эрионитах и цеолите Y [56]

Катализатор	Температура, °C	Продолжительность работы, ч	Конверсия, %	Изомеризация, %	Дистрибуция, %	Селективность
PZ(60)H(35)Y	315	75	42,9	33,4	9,5	3,5
H-эрионит (4,1% K ₂ O)	315	70	16,3	15,6	0,8	20,5
H-эрионит (4,1% K ₂ O)	370	50	44,8	41,3	3,45	12,0
H-эрионит (2,1% K ₂ O)	315	118	27,8	27,2	0,69	39,3
H-эрионит (0,9% K ₂ O)	315	92	29,2	28,6	0,56	51,1

^a Условия реакции: давление 32 атм, объемная скорость 2 ч^{-1} , молярное соотношение H_2 : ксилол-5,0.

^b Рассматривается общая конверсия.

^в По отношению к *o*- и *p*-ксилолам.

ксилола на эрионите при 315°C показало, что продукты реакции образуют равновесную смесь [56]. Согласно данным, приведенным в табл. 13-22, трансалкилирование проявляется очень слабо. Эти результаты, вероятно, являются одним из первых примеров каталитической реакции, которая происходит в условиях, когда ни исходные вещества, ни продукты не могут проникнуть в каналы цеолита. Хотя составы продуктов, полученных на эрионите и на бифункциональном алюмосиликатном катализаторе, очень близки, взаимных превращений между этилбензолом и ксилолами не обнаружено.

Изучая каталитическую активность различных катионных форм цеолитов, Уорд и Хансфорд [57] использовали в качестве модельной реакции изомеризацию *o*-ксилола. Наиболее активным катализатором оказался Н-морденит, за которым следует водородная и редкоземельная формы цеолита Y. Одним из наиболее интересных результатов этой работы является открытие влияния небольших концентраций остаточного натрия на каталитическую активность. Как и можно было ожидать, с уменьшением содержания натрия изомеризующая активность катализатора повышается. Однако авторы установили, что рост активности при удалении натрия значительно резче выражен у более активных, чем у менее активных, цеолитов. Так, например, при снижении содержания натрия от 1,1 до 0,1% активность магний-декаатионированного образца увеличилась почти на 100%, а у стронций- и барий-декаатионированных форм она почти не изменилась. Очевидно, остаточный натрий отравляет наиболее активные центры. Последующее изучение показало, что перераспределение ионов натрия и их миграция на более доступные позиции, возможно, происходит на стадии активации образцов [39].

Недавно фирма Mobil Oil разработала жидкофазный процесс изо-

Таблица 13-23

Изомеризация ксилола на цеолите P3Э-X
и на цеолитном катализаторе AP [58]

Продукты изомеризации	Содержание продуктов, %	
	P3Э-X	AP
Бензол	3,2	0,4
Толуол	7,2	1,3
<i>n</i> -Ксилол	0,9	4,3
<i>m</i> -Ксилол	13,5	29,8
<i>o</i> -Ксилол	60,7	62,0
C ₉ +	14,5	2,2
Изомеризующая активность, %	37	90

меризации ксилолов на цеолитном катализаторе [58]. По данным фирмы, новый цеолитный катализатор AP (переработка ароматических соединений) обладает значительно более высокой селективностью по сравнению с цеолитом X в редкоземельной форме. Состав цеолита не раскрывается. В соответствии с данными табл. 13-23 на цеолитном катализаторе AP общая конверсия *o*-ксилола почти не отличается от получаемой на цеолите P3Э-X, но трансалкилирование протекает слабее, и поэтому изомеризация в *m*- и *n*-изомеры более селективна. Возможно, что катализатор AP получен на основе цеолита, который раньше называли цеолитом Ω [59].

Процесс Mobil Oil разработан для проведения реакции при низких температурах, т. е. в условиях преобладания жидкой фазы. В табл. 13-24 приведены результаты сравнительного изучения скорости дезактивации катализатора — цеолита X в редкоземельной форме — в жидкофазной и газофазной изомеризации. Табл. 13-24 показывает, что при проведении процесса в жидкой фазе катализатор дезактивируется медленнее, чем в случае газовой фазы. Существует мнение, что жидкая фаза может играть роль растворителя для продуктов отложения на поверхности катализатора [60].

Таблица 13-24

Дезактивация катализатора P3Э-X в ходе изомеризации *o*-ксилола [58]

	Реакция в газовой фазе		Реакция в жидкой фазе	
	1	2	3	4
Температура, °C	232		177	
Давление, атм	0		28	
Объемная скорость подачи сырья, ч ⁻¹	2,6		0,25	
Молярное отношение H ₂ /ксилол	10,0		0	
Продолжительность реакции, ч	0,4	5,2	2,5	14,5
Конверсия <i>o</i> -ксилола, %	17,5	4,2	27,6	27,1
Выход <i>m</i> - и <i>n</i> -ксилолов, %	13,3	2,4	17,0	21,8
Изомеризующая активность, %	68	57	62	80

Схема процесса получения *n*-ксилола показана на рис. 13-22. Поскольку этилбензол на цеолитных катализаторах не превращается в ксилолы, большую его часть удаляют при разгонке сырья, а на изомеризацию подают ксилольную фракцию, очищенную от этилбензола. В реактор поступает сырье, предварительно пропущенное через сепаратор, предназначенный для выделения *n*-ксилола, и поэтому обедненное этим изомером. Вначале в реакторе поддержива-

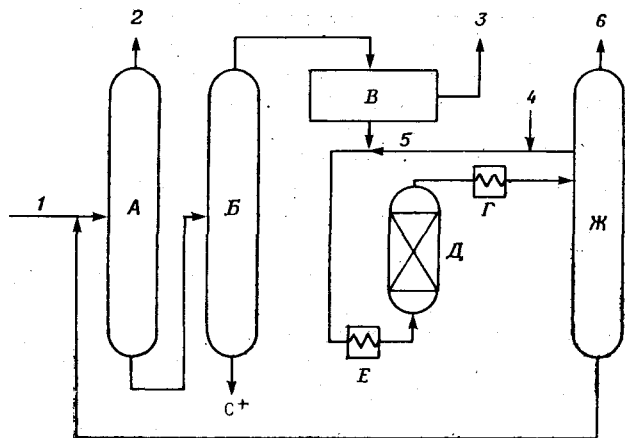


Рис. 13-22. Низкотемпературный процесс изомеризации ксилолов (Mobil Oil) [50].

A — этилбензольная колонна; *B* — колонна для выделения ксилолов; *B* — блок выделения ксилолов; *Г* — холодильник; *Д* — реактор низкотемпературной изомеризации; *E* — подогреватель сырья; *Ж* — колонна для отделения ксилолов. 1 — экстрагированные ароматические углеводороды C_6+ ; 2 — этилбензол; 3 — *л*-ксилол; 4 — свежий толуол; 5 — толуол; 6 — бензол.

ется температура 200°C , а затем по мере увеличения продолжительности пробега катализатора ее постепенно поднимают до 260°C для того, чтобы состав продуктов был близок к равновесному (95—98%). После достижения этой температуры катализатор регенерируют. Общее давление в системе составляет около 20 атм, а объемная скорость 3 ч^{-1} . Аналогичным образом получают *о*- и *п*-ксилолы. Чтобы предотвратить потери ксилолов, обусловленные реакцией диспропорционирования, и сохранить глубину конверсии, близкую к равновесной, исходную смесь перед подачей в реактор разбавляют толуолом (10—20%).

После отделения от ароматических углеводородов этот растворитель нисходящим потоком выводят из реактора и подают на рециркуляцию. Влияние концентрации толуола на состав изомеров ксилола отчетливо видно на рис. 13-23. Рис. 13-24 показывает, что изомеризующееся сырье можно разбавлять и этилбензолом, но по сравнению с толуолом этот разбавитель менее эффективен. Продукты, содержащие равновесную смесь ксилолов, возвращают в цикл и снова подают на колонку для отгонки этилбензола, где их смешивают со свежим сырьем.

Алкилирование

Реакция алкилирования ароматических и парафиновых углеводородов имеет большое значение как в нефтеперерабатывающей, так и в химической промышленности. На крупнотоннажных установках

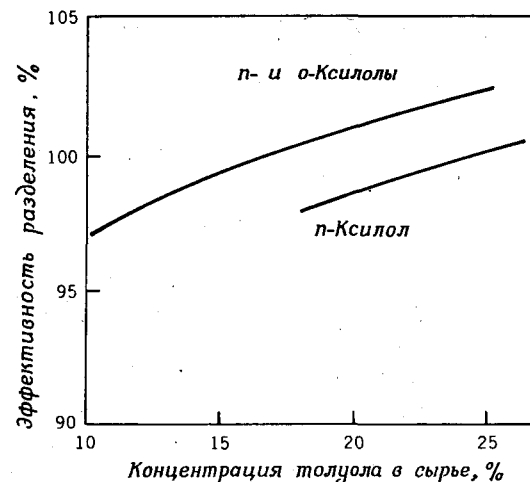


Рис. 13-23. Влияние концентрации толуола в сырье, поступающем в реактор низкотемпературной изомеризации, на активность катализатора [58].

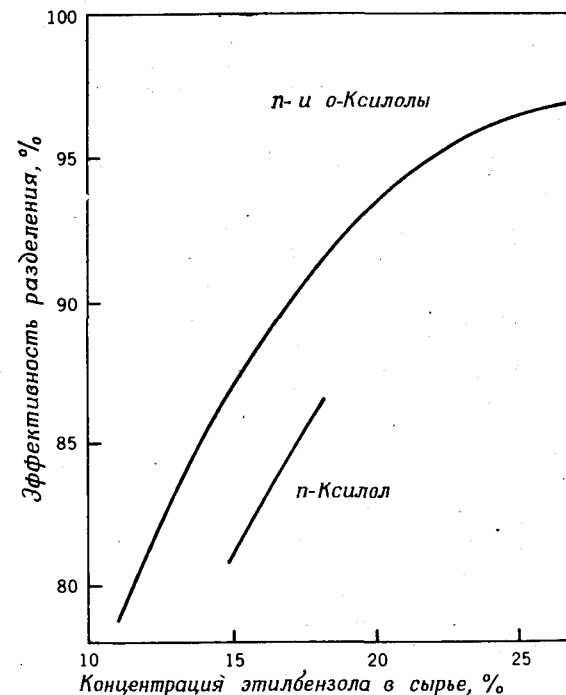


Рис. 13-24. Влияние концентрации этилбензола в сырье, поступающем в реактор низкотемпературной изомеризации, на активность катализатора [58].

серноокислотного и фтористоводородного алкилирования производится алкилат — смесь сильно разветвленных парафинов. Алкилат имеет высокое октановое число и применяется в качестве компонента товарных бензинов. Важным сырьем химической промышленности являются этилбензол и кумол (изопропилбензол), которые получают алкилированием бензола этиленом и пропиленом в присутствии катализаторов Фриделя — Крафтса. Ниже алкилирование ароматических и парафиновых углеводородов будет рассмотрено в отдельных разделах.

Алкилирование ароматических углеводородов. Промышленное алкилирование ароматических соединений проводится в основном с целью получения этилбензола (полупродукта синтеза стирола), кумола (полупродукта синтеза фенола) и алкилбензолов с длинными алкильными цепями (полупродуктов синтеза детергентов). При получении этилбензола в качестве катализатора применяется главным образом хлористый алюминий. Ежедневно таким способом производят несколько тысяч тонн этилбензола. Алкилирование с $AlCl_3$ проводят при приблизительно 4 атм, $120^\circ C$ и соотношении бензола и этилена в сырье, равном 2,5. Этот способ алкилирования используется уже много лет и в настоящее время считается одним из наиболее эффективных методов получения этилбензола. Однако применение катализаторов Фриделя — Крафтса связано с рядом трудностей: аппаратура должна изготавливаться из материала, устойчивого к коррозии, а применяемое сырье должно иметь достаточно высокую степень чистоты, иначе расход катализатора будет очень большим. Корродируют аппаратуру не столько сам катализатор $AlCl_3$, сколько комплексы, которые образуются в ходе реакции в результате взаимодействия хлористого алюминия с компонентами сырья. Эти комплексы значительно более агрессивны и иногда единственным способом борьбы с коррозией является непрерывная замена корродированных узлов аппаратуры. Образованию таких комплексов, очевидно, способствуют содержащиеся в сырье примеси. Так, в частности, установлено, что одни и те же установки для производства кумола с фосфорнокислотным катализатором хорошо работают в одних местах и плохо в других. Хлористый алюминий частично растворяется в продуктах: в 200 частях этилбензола растворяется одна часть $AlCl_3$. В результате возникает еще одна проблема, связанная с нейтрализацией кислотных растворов, поскольку продукт алкилирования промывают водой, чтобы удалить растворенный в нем катализатор. Именно по этим причинам в настоящее время широко исследуется возможность проведения алкилирования на цеолитных катализаторах.

В промышленных масштабах кумол получают алкилированием в присутствии жидких «отстоев» хлористого алюминия, т. е. как и этилбензол, и алкилированием на нанесенном фосфорнокислотном катализаторе. Фосфорнокислотный вариант алкилирования осуществляется в реакторах с неподвижным слоем катализатора при $180-$

$200^\circ C$ и давлении около 35 атм, сырьем служит смесь пропилена, пропана и бензола. К основным недостаткам этого процесса следует отнести жесткие условия обработки сырья, относительно небольшое (шесть — девять месяцев) время пробега катализатора и нерегенерируемость его.

Результаты работ, проведенных Венуто и сотрудниками Mobil Oil и группой советских исследователей под руководством Миначева, показали, что алкилирование ряда ароматических соединений можно проводить и на цеолитных катализаторах [61—64]. Каталитические реакции на цеолитах протекают при значительно более низких температурах, чем на аморфных алюмосиликатах, что позволяет подавить многие побочные реакции. Это преимущество нового метода особенно наглядно видно на примере алкилирования фенола и тиофенола. Цеолиты отличаются большей активностью, чем аморфные катализаторы, однако значительно уступают по активности неорганическим кислотам. Последнее, по-видимому, связано с дополнительными энергетическими барьерами и ростом энтропии активации, обусловленными циклами адсорбции — десорбции и внутрикристаллической диффузией [65].

Основные типы реакций алкилирования, проводимых на цеолитах и в присутствии катализаторов Фриделя — Крафтса, не отличаются друг от друга. В качестве алкилирующих агентов изучена большая группа олефинов — от C_2 до C_{10} [61—64]. Алкилирование этиленом происходит только при температурах выше $150^\circ C$, тогда как пропилен и бутилен способны алкилировать уже в жидкой фазе при комнатной температуре. Алкилирующим агентом не обязательно должен быть олефин, для этой цели вполне пригодны галогеналкилы и спирты, например метанол [61]. Хлористый водород, выделяющийся в процессе алкилирования галогеналкилами, не затрагивает каркаса цеолита, если реакция проводится в безводной среде. В случае алкилирования спиртами побочным продуктом является вода, которая также не оказывает дезактивирующего действия, если температура в реакторе достаточно высока для непрерывной десорбции воды.

Исследование взаимодействия бензола с этиленом на цеолитах с редкоземельными обменными катионами показало, что наряду с этилбензолом образуется *втор*-бутилбензол [67]. Выход последнего зависит от условий процесса; при $150^\circ C$, 25—30 атм и соотношении бензол/олефин в углеводородной смеси от 4 до 1 на долю *втор*-бутилбензола приходится 70% продуктов алкилирования. Выход этилбензола увеличивается с ростом температуры; при $300^\circ C$ продукты на 95% состоят из этилбензола и диэтилбензола, а концентрация *втор*-бутилбензола падает до 5% (рис. 13-25).

Согласно приведенной ниже схеме, *втор*-бутилбензол образуется в результате димеризации этилена, предшествующей алкилированию.

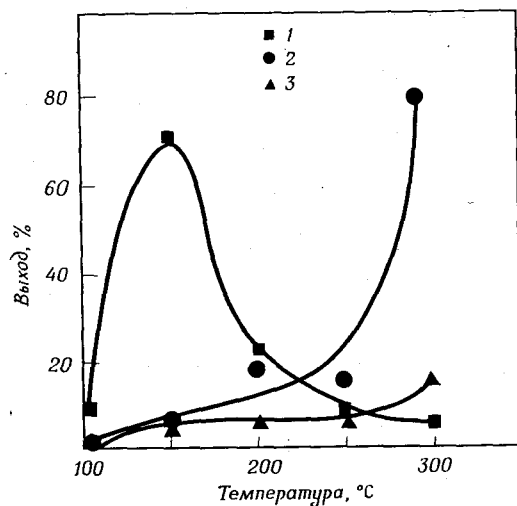
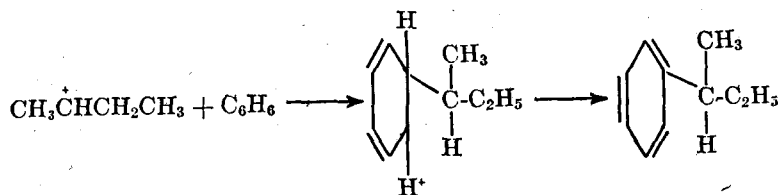
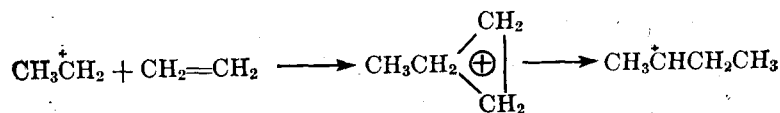
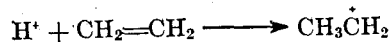


Рис. 13-25. Влияние температуры на выход продуктов алкилирования [67].
1 — втор-бутилбензол; 2 — этилбензол; 3 — диэтилбензол.



В пользу этого механизма свидетельствует совпадение максимальных выходов втор-бутилбензола и продуктов коксообразования на катализаторе.

втор-Бутилбензол образуется при взаимодействии этилена и бензола и на цеолите Y, содержащем окись палладия [44]. Авторы работы [68] изучили влияние содержания палладия в цеолите на концентрацию втор-бутилбензола в продуктах алкилирования. Пал-

ладий вводили в Mn-форму декационированного цеолита Y с $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, равным 4,8; алкилирование проводилось при атмосферном давлении и температуре 177°C, т. е. при таких условиях, при которых происходит 100%-ная конверсия этилена. В отсутствие палладия образуется стехиометрическое количество этилбензола, а по мере увеличения содержания палладия до 0,25% концентрация втор-бутилбензола в продуктах возрастает примерно до 95%. Как показывают данные, приведенные на рис. 13-26, дальнейшего роста выхода втор-бутилбензола при увеличении содержания палладия не происходит. Палладий вводили в виде катионов $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и после катионного обмена цеолит активировали путем прогрева на воздухе. Поскольку восстановления палладия в водороде не проводили, он присутствовал в цеолите в виде окисла.

В присутствии цеолитов алкилированию подвергаются и другие органические соединения, способные к взаимодействию с кислотными центрами. К числу таких соединений относится фенол. Алкилирование фенола на обычном кислотном катализаторе осложняется образованием побочных продуктов — эфиров и комплексов катализатор — гидроксильные группы фенола. Однако при алкилировании фенола олефинами на редкоземельной форме цеолита X при 180–210°C эти побочные процессы не наблюдаются [61]. Как и в случае других производных бензола, алкилирование фенола приводит в основном к замещению в пара- и орто-положения, что соответствует правилу селективности Брауна. Образование мета-изомеров происходит либо после продолжительного контакта продуктов алкилирования с катализатором, либо при повышении температуры реакции. Установлено, что появление мета-изомеров в продуктах алкилирования фенола изобутиленом связано с изомеризацией орто- и пара-изомеров путем трансалкилирования [54].

Цеолиты в натриевой форме, а также цеолиты с обменными щелочными катионами в алкилировании неактивны; каталитическая активность появляется только после замещения этих ионов на ионы

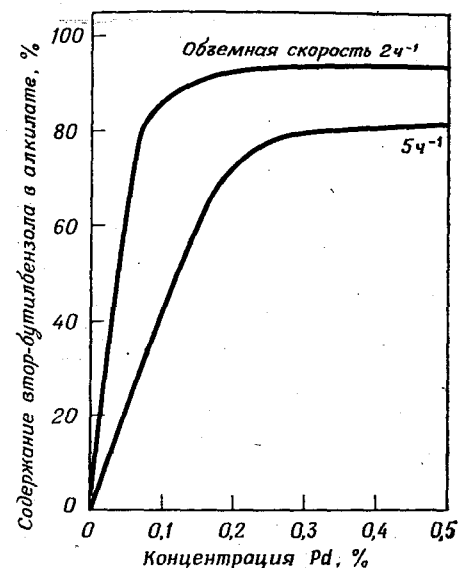


Рис. 13-26. Влияние концентрации Pd в цеолите $\text{Mn}(45)\text{H}(40)\text{Na}(15)\text{Y}(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5,0)$ на содержание втор-бутилбензола в алкилате [68].

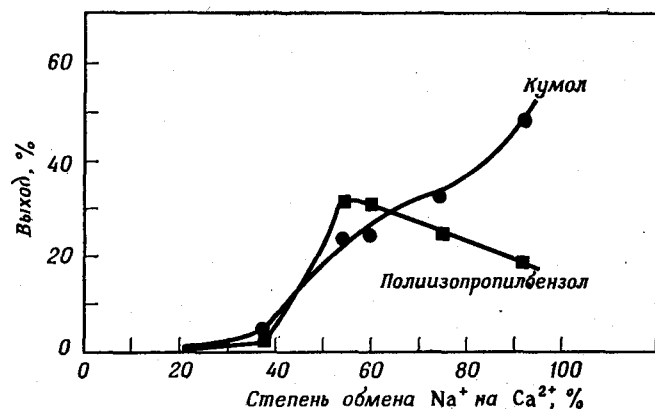


Рис. 13-27. Влияние степени замещения катионов Na на Ca в цеолите NaY на активность в алкилировании [63].

поливалентных металлов, ионы аммония или другие ионы, введение которых приводит к образованию Н-центров. На рис. 13-27 показано влияние степени обмена натрия на кальций в цеолите Y с молярным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, равным 4,2, на активность в реакции алкилирования бензола пропиленом [63]. Образцы, в которых замещено меньше 40–45% натрия, малоактивны. Увеличение степени обмена сопровождается резким подъемом активности. Дальнейшее возрастание числа катионов кальция в цеолите приводит к непрерывному увеличению активности. Аналогичный характер зависимости установлен при алкилировании пропиленом на серии натрий-аммонийных форм, прошедших термообработку при 500°С [68]. До удаления около 55% катионов натрия активность цеолитов мала, после этого активность растет пропорционально степени декатионирования. Характер зависимости активности от глубины обмена на кальций указывает, что катионы в цеолите Y различаются по локализации [63]. Вероятно, при ионном обмене в первую очередь замещаются наиболее легко удаляемые катионы натрия. Занимая освободившиеся места, катионы кальция вначале не проявляют каталитической активности либо из-за того, что они располагаются в недоступных для реагентов местах, либо из-за того, что для образования активных центров такие места неблагоприятны. Каталитическая активность, видимо, связана с теми центрами, которые занимают катионы кальция после того, как обмену подвергаются остальные 50–55% катионов натрия. Существует также мнение, что в процессе предварительной активации образцов происходит перераспределение незамещенных ионов натрия цеолитов. Допустив возможность перераспределения, можно принять, что в цеолитах при степенях обмена ниже 50% содержится значительное количество остаточных катионов

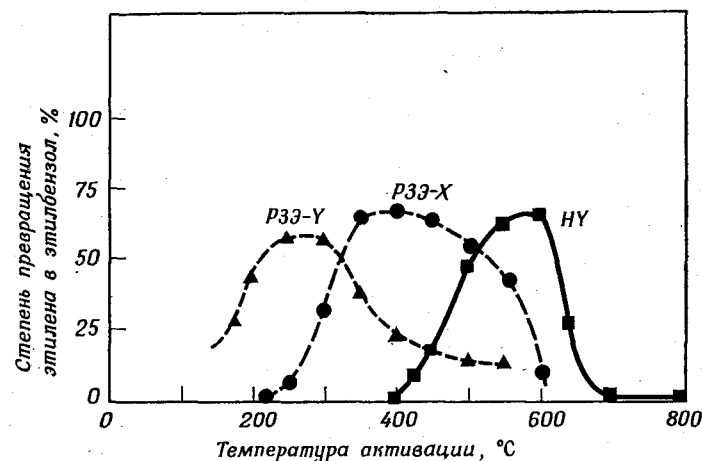


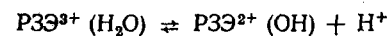
Рис. 13-28. Влияние температуры активации цеолитов на их активность в алкилировании бензола этиленом [61].

Условия реакции: температура 177°С; объемная скорость 5,4 ч⁻¹; $\text{C}_6\text{H}_6 / \text{C}_2\text{H}_4 = 12$, давление 1 атм.

натрия, достаточное для полного или частичного подавления активности, связанной с введенными катионами кальция.

Среди различных катионообменных цеолитов наиболее активными катализаторами алкилирования являются редкоземельные и водородные формы. Результаты исследования зависимости каталитической активности в алкилировании бензола этиленом от температуры предварительной термообработки показаны на рис. 13-28 [61]. Хотя по уровню максимальной активности в алкилировании все катализаторы мало отличаются друг от друга, температуры термообработки, соответствующие максимуму активности, у них различны. Для цеолита X в редкоземельной форме — это 400°С, для редкоземельной формы цеолита Y — 250°С, а для образца, полученного прокаливанием аммонийной формы, — 550–600°С.

Наличие каталитической активности в цеолитах с редкоземельными обменными катионами связывают с гидролизом этих катионов [62]:



Возможность этой реакции гидролиза подтверждают ИК-спектроскопические данные. Этими же причинами объясняют и каталитическую активность цеолитов, содержащих двузарядные обменные катионы металлов [69]. Если придерживаться аналогий с обычным кислотным катализом и рассматривать алкилирование на цеолитах как каталитическую реакцию на протонных центрах, то можно считать, что максимумы, показанные на рис. 13-28, соответствуют

температурам, при которых концентрация протонов или гидроксильных групп на цеолитах достигает предельного значения. Снижение активности при более высоких температурах можно объяснить уменьшением числа протонов в результате дегидроксилирования как редкоземельных, так и водородных форм. Этот вывод плохо согласуется с экспериментальными данными, которые говорят о том, что и полностью дегидроксилированный цеолит проявляет значительную активность, однако здесь мы на этом вопросе останавливаться не будем, а рассмотрим его ниже, в разделе, посвященном дезактивации катализаторов [70, 71].

Внедрение в промышленность цеолитных катализаторов алкилирования проходило довольно медленно. Одна из причин этого — высокая эффективность уже существовавших катализаторов алкилирования, используемых при получении этилбензола и кумола, т. е. в двух важнейших промышленных процессах алкилирования ароматических соединений. Лишь сравнительно недавно, после введения жестких норм на содержание загрязняющих примесей во всякого рода сбросах, стал вопрос о том, что необходимо заняться поиском других каталитических систем. Другая важная причина медленного внедрения цеолитных катализаторов алкилирования заключается в том, что они слишком быстро дезактивируются и до последнего времени продолжительность их работы не отвечала требованиям, предъявляемым к промышленным катализаторам.

Как видно из рис. 13-29, скорость дезактивации цеолитного катализатора парофазного алкилирования бензола этиленом очень высока [72]. Повысив давление с 1 до 35 атм, можно проводить алкили-

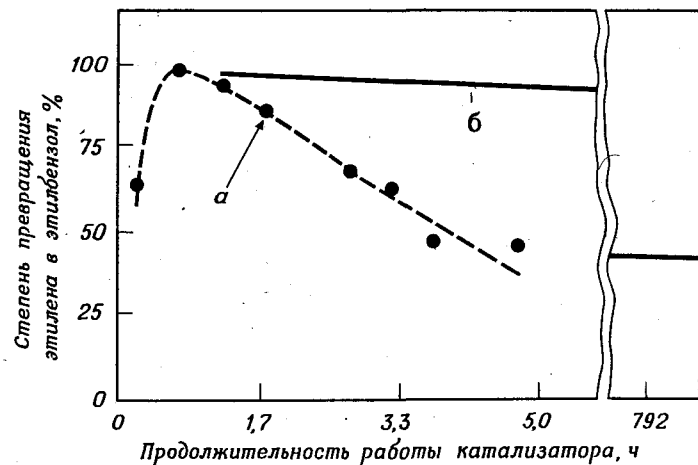


Рис. 13-29. Влияние рабочего давления на алкилирование бензола этиленом [72].
Условия реакции: а — температура 218°С, объемная скорость 12 ч⁻¹, C₆H₆/C₂H₄ = 12, давление 1 атм; б — температура 204°С, объемная скорость 4 ч⁻¹, C₆H₆/C₂H₄ = 5, давление 35 атм.

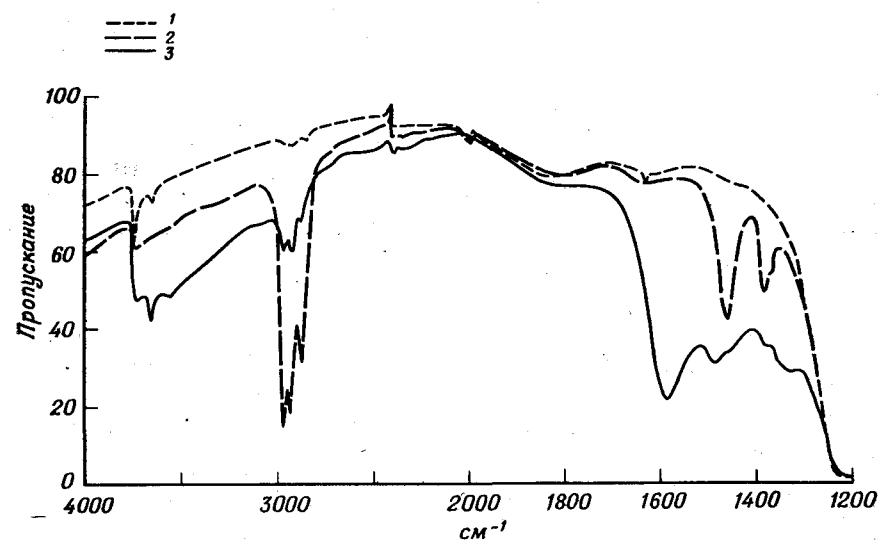


Рис. 13-30. Взаимодействие бутена-1 с дегидроксилированным цеолитом NH₄Y [71].
1 — 200°С, вакуум; 2 — ~20°С, 20 мм рт. ст. 1-C₄H₈; 3 — 300°С.

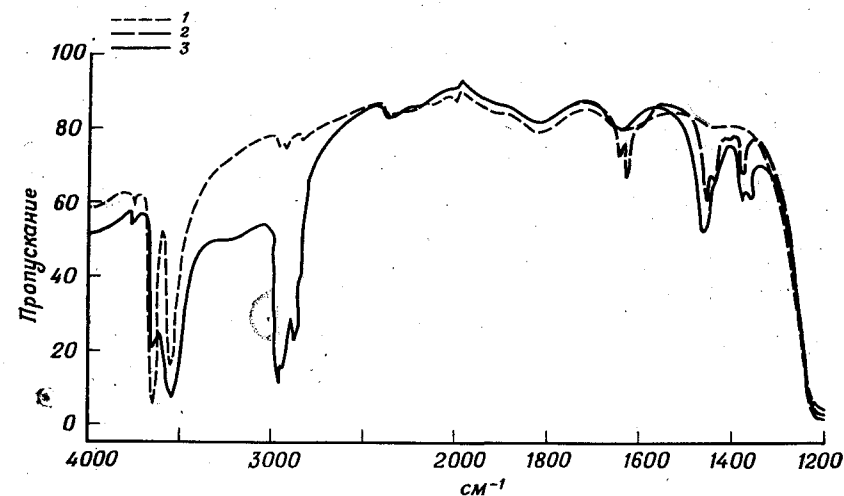


Рис. 13-31. Изомеризация бутена-1 на дезаммонированном цеолите NH₄Y [71].
1 — 500°С, вакуум; 2 — 0°С, 2 мм рт. ст. 1-C₄H₈; 3 — ~20°С.

рование в жидкой фазе. Интенсивность дезактивации катализатора при этом резко снижается, но даже такого улучшения для промышленных условий недостаточно. С целью выяснения причин дезактивации были проанализированы продукты алкилирования, десорбированные с поверхности цеолита X в редкоземельной форме, а также продукты уплотнения, отложившиеся в порах этого цеолита при дезактивации в ходе газофазной реакции. Сопоставление результатов анализов показало, что средняя молекулярная масса насыщенных углеводородов, остающихся в порах катализатора, приблизительно вдвое больше, чем у продуктов алкилирования [72]. По составу продукты уплотнения близки к углеводородам, отложенным в цеолите при пропускании над ним чистого этилена. Образование подобных высокомолекулярных соединений сопровождается выделением низших углеводородов.

Исследуя адсорбированные молекулы, образовавшиеся при адсорбции олефинов на цеолите Y, авторы работы [71] получили данные, уточняющие механизм дезактивации цеолитных катализаторов алкилирования. ИК-спектры этих адсорбированных соединений отличаются отсутствием полос валентных колебаний ненасыщенных связей $\text{C}=\text{H}$ и $\text{C}=\text{C}$ и наличием полос валентных деформационных колебаний насыщенных связей $\text{C}-\text{H}$, которые не принимают участия в реакции алкилирования (рис. 13-30 и 13-31). Напуск олефина до подачи бензола на катализатор не приводит к алкилированию. Адсорбированный олефин удаляется только после нагревания образца цеолита. При повышении температуры до 300°C интенсивность полос, приписанных адсорбированному бутену, снижается и появляется широкая полоса при 1630 см^{-1} , обусловленная присутствием полимерных соединений с большим числом ненасыщенных связей. Появление полосы при 1630 см^{-1} сопровождается выделением в газовую фазу низкомолекулярных насыщенных углеводородов, главным образом изобутана. Если, однако, олефин добавить на цеолит, на котором предварительно был адсорбирован бензол, то бензол количественно превращается в алкилбензол (рис. 13-32 и 13-33). Таким образом, обнаруживаемые в порах цеолита высокомолекулярные углеводороды, очевидно, сами образуются в результате дезактивации и не могут быть ее причиной.

Повышение соотношения олефин/ароматический углеводород в смеси увеличивает скорость дезактивации катализатора. Поэтому преимущественная адсорбция олефина на этих цеолитах может увеличить его относительную (по сравнению с газовой фазой) концентрацию на поверхности катализатора. Концентрация ароматических соединений в газовой фазе значительно ниже, чем в жидкой фазе, следовательно, необратимая адсорбция олефина должна сильнее проявляться в условиях газофазного алкилирования. Для стабильной каталитической активности необходимо добиться соответствия между скоростью реакции и скоростью подачи олефина. Если вести реакцию

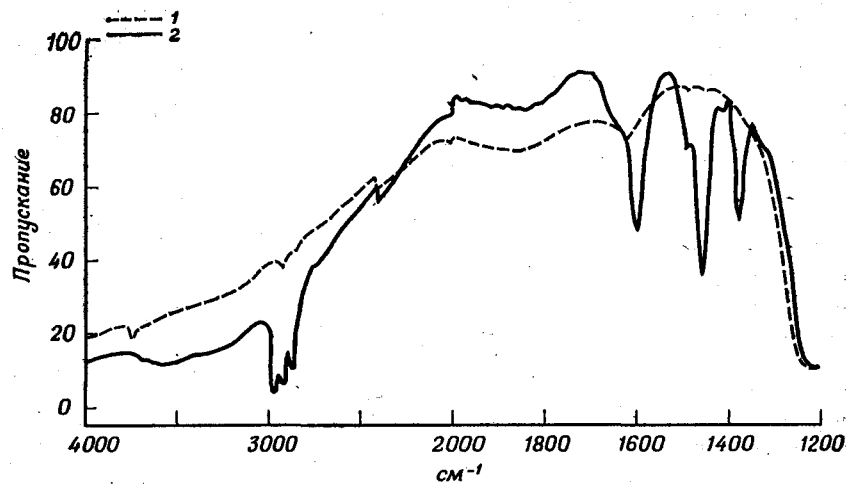


Рис. 13-32. Образование *втор*-бутилбензола на дегидроксилированной форме, полученной из цеолита NH_4Y [71].

1 — 700°C , вакуум; 2 — $\sim 20^\circ\text{C}$, 25 мм рт. ст. C_6H_6 + 50 мм рт. ст. $1-\text{C}_4\text{H}_8$.

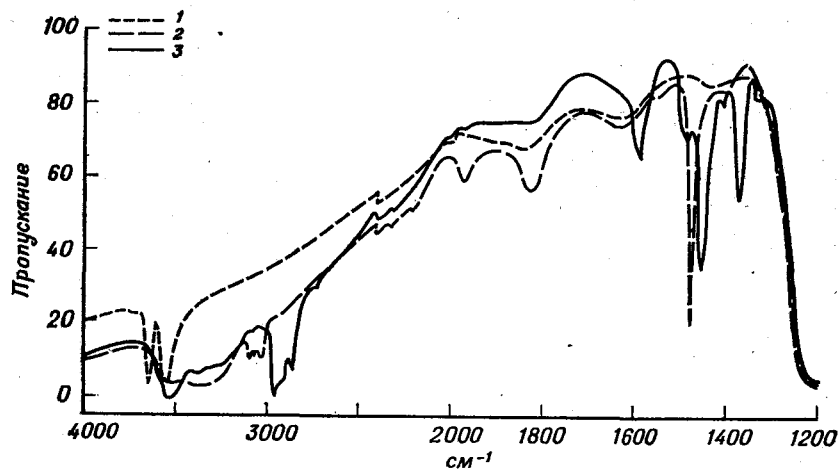


Рис. 13-33. Образование *втор*-бутилбензола на водородной форме, полученной из цеолита NH_4Y [71].

1 — 500°C , вакуум; 2 — $\sim 20^\circ\text{C}$, 50 мм рт. ст. C_6H_6 ; 3 — $\sim 20^\circ\text{C}$, 100 мм рт. ст. C_4H_8 .

при высоком соотношении ароматический углеводород/олефин и низких объемных скоростях, то применение цеолитных катализаторов не даст никаких преимуществ. Недавно удалось разработать технологическую схему, которая дает возможность разрешить проблему дезактивации, и в настоящее время соответствующий каталитический процесс алкилирования бензола проходит промышленные испытания.

Изучение соединений, адсорбированных на цеолите в ходе реакции алкилирования, также показало, что полное превращение бензола в соответствующий алкилбензол происходит с такой же легкостью на полностью дегидроксилированном цеолите Y, как и на образце с высоким содержанием гидроксильных групп [71]. Эти данные плохо согласуются с представлениями о протонах как носителях каталитической активности и больше соответствуют предположениям Пикерта и сотр. [70] о роли льюисовских центров в катализе. Полученные результаты можно объяснить тем, что центры, активные в алкилировании, ответственны и за необратимую адсорбцию олефинов, и за дезактивацию катализаторов. Метод, использованный в работе [61] для оценки активности цеолитов, приводит к результатам, которые в большей степени отражают различия в скоростях дезактивации, чем в каталитической активности. Поэтому вполне возможно, что и максимальные значения активностей, приведенные на рис. 13-28, совершенно не соответствуют оптимальным активностям катализаторов.

Этот вывод подтверждается результатами, изложенными в трех патентах Mobil Oil [73-75]. Согласно патентным данным, скорости дезактивации катализаторов на основе цеолитов X и Y в жидкофазном алкилировании слишком велики и не позволяют использовать эти катализаторы в промышленных процессах. Для увеличения продолжительности работы катализаторов авторы патентов предлагают применять в газофазном алкилировании менее активные цеолиты типа ZSM-5 и ZSM-11. Поскольку алкилирование предполагается проводить в газовой фазе, падение активности во времени можно компенсировать постепенным увеличением рабочих температур. В настоящее время установка для алкилирования бензола этиленом в присутствии одного из катализаторов типа ZSM проходит опытные испытания.

Алкилирование изопарафинов. Алкилирование изопарафинов давно используется на нефтеперерабатывающих заводах для получения компонентов высокооктанового бензина. В 1971 г. производственная мощность имеющихся в США установок алкилирования изопарафинов достигла 125 000 т в сутки, что составляет 6,2% общего количества перерабатываемого нефтяного сырья. Этот процесс не теряет своего значения и в будущем, когда увеличится потребление неэтилированного бензина [76]. Алкилат представляет собой смесь сильно-разветвленных парафинов, которая добавляется к товарным бензинам для увеличения их октанового числа и испаряемости. Октановые числа продуктов алкилирования изобутана пропиленом, бутиленами и амиленами, определенные по моторному методу (F-2), равняются

соответственно 89, 93 и 90. В промышленных процессах в качестве катализаторов используют концентрированную серную кислоту или безводный фтористый водород. В отличие от олефинов изобутан плохо растворим в этих кислотах (0,1% в H_2SO_4 и около 3% в HF), поэтому чтобы подавить побочные реакции превращения олефинов, необходимо интенсивно перемешивать сырье и катализатор до образования эмульсии [77]. Продукты побочных реакций, а также примеси воды, неизбежно присутствующие в сырье, постепенно разбавляют кислоту, что увеличивает расход катализатора. Как и можно было ожидать, при эксплуатации установок кислотного алкилирования приходится сталкиваться с проблемами коррозии. Использование для изготовления аппаратуры особых материалов, таких, как монель-металл во фтористоводородном алкилировании, позволяет добиться хороших показателей работы установок, но затраты на оборудование при этом сильно возрастают. Сернокислотное алкилирование проводится примерно при $10^\circ C$. Снижение рабочих температур нецелесообразно, так как одновременно снижается вязкость и увеличиваются энергетические расходы на перемешивание реакционной смеси. В то же время повышение температуры способствует протеканию окислительных процессов под действием H_2SO_4 и приводит к нежелательным эффектам. На установках фтористоводородного алкилирования реакцию ве-

Таблица 13-25

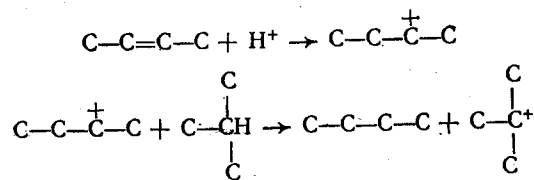
Алкилирование изопарафинов олефинами. Состав продуктов взаимодействия изобутана с бутеном-2 [79]

Состав алкилата	Содержание продуктов	
	на цеолите P33-Y, %	в присутствии H_2SO_4 , об. %
Изопентан	5,78	4,16
2,3-диметилбутан + метилпентан	3,46	4,58
2,4-Диметилпентан	3,58	2,37
2,3,3-Триметилбутан	0,10	
Метилгексаны	0,32	
2,3- Диметилпентан	1,26	1,38
2,2,4-Триметилпентан	17,70	30,64
Диметилгексаны	8,89	9,02
2,2,3-Триметилпентан	3,97	
2,3,4-Триметилпентан		
2,3,3-Триметилпентан	48,16	41,55
2,2,5-Триметилгексан	0,71	1,88
Другие углеводороды C_6+	6,06	4,41

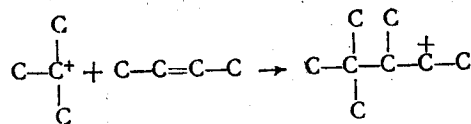
дуг при 25–20° С, что является одним из достоинств этого процесса по сравнению с серноокислотным, так как при повышении температуры, расходы на оборудование установки системой отвода тепла снижаются.

Данные об алкилировании изопарафинов на цеолитах ограничиваются в основном несколькими сообщениями сотрудников компании Sun Oil, изучавших каталитическую активность редкоземельных форм цеолита Y, и патентными заявками [78–83]. В компании Sun Oil проведены исследования жидкофазного алкилирования в реакторе с перемешиванием при периодическом и непрерывном режиме работы. Результаты, приведенные в табл. 13-25, показывают, что состав алкилата, полученного на цеолитном катализаторе, близок к составу алкилата, полученного при серноокислотном алкилировании. И в том и в другом случае это насыщенные углеводороды с 5–9 атомами углерода в цепи, причем преобладают изомеры C₈. Как видно из данных табл. 13-25, продукты взаимодействия изобутана и бутена-2, проведенного в гомогенных и гетерогенных условиях, различаются в основном содержанием 2,2,4-триметилпентана: в цеолитном алкилате оно понижено.

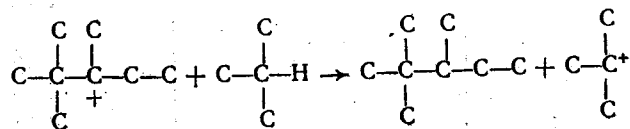
Согласно общепринятому механизму, начальной стадией алкилирования является протонирование олефина:



Образовавшийся *трет*-бутил-катион обеспечивает непрерывное развитие цепочки последовательных превращений, ведущих к получению алкилата.



Карбониевый ион углеводорода C₈ может реагировать либо с изобутаном с образованием изопарафина



либо с другим олефином с образованием карбониевого иона C₁₂. Последний в свою очередь способен присоединить гидрид-ион и

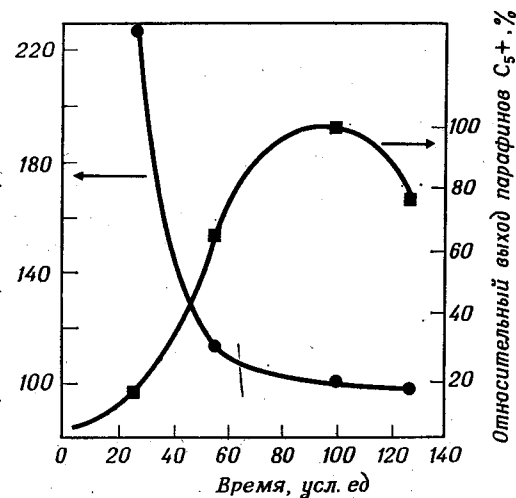


Рис. 13-34. Влияние продолжительности реакции на выход алкилата и на образование *n*-бутана [79]. За 100 принято время, соответствующее максимальному выходу углеводородов C₅+

превратиться в парафин C₁₂, подвергнуться расщеплению до олефина и иона карбония с меньшим числом атомов углерода или же присоединить молекулу олефина и образовать карбониевый ион C₁₆. Представление о протонировании олефина как о первой стадии алкилирования подтверждается данными, приведенными на рис. 13-34. Эти данные показывают, что содержание *n*-бутана достигает максимума в тот момент, когда выход алкилата минимален, а с увеличением выхода последнего содержание *n*-бутана быстро снижается [79]. В предложенном механизме алкилирования изопарафинов важная роль отводится реакциям переноса водорода. Специфическая роль цеолитов в алкилировании связана не только с их высокой активностью в превращении углеводородов, но и с их способностью катализировать одновременно протекающие реакции перераспределения водорода. Основы каталитического действия цеолитов в этих реакциях пока до конца не раскрыты. При изучении гомогенного алкилирования в присутствии кислот было показано, что развитие реакций переноса водорода, обеспечивающих непрерывное алкилирование, во многом определяется наличием в сырье циклических структур с большим содержанием двойных связей, в состав которых входят от 2 до 5 циклопентильных групп.

Кириш и сотр. [78] готовили катализаторы путем введения редкоземельных катионов в аммонийную форму цеолита Y со степенью обмена 70%. Влияние постепенного увеличения содержания редкоземельных обменных катионов на активность было исследовано на примере реакций изобутана и бутена-2. Как следует из рис. 13-35,

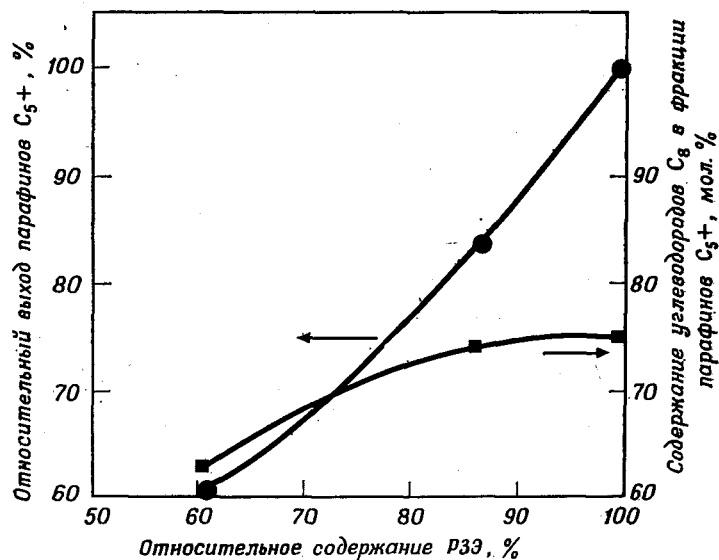
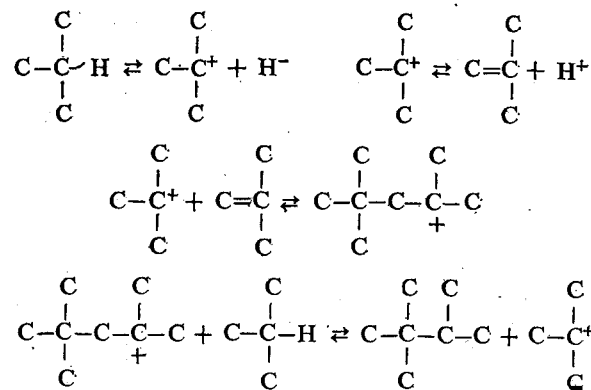


Рис. 13-35. Влияние степени замещения NH_4^+ -ионов редкоземельными катионами на выход и качество алкилата.

повышение концентрации редкоземельных катионов приводит к увеличению выхода углеводородов C_5+ и содержания изомеров C_8 в алкилате.

Замена бутена-2 на бутен-1 состав алкилата не меняет, поэтому был сделан вывод, что перед алкилированием бутен-1 изомеризуется в бутен-2 [79]. Взаимные превращения бутенов наблюдались и при алкилировании ароматических соединений на цеолитах [71]. Уже отмечалось, что при замене серной кислоты на цеолитный катализатор содержание 2,2,4-триметилпентана в алкилате падает. Результаты других работ, в которых нормальные бутены алкилировали в иных условиях, также показали, что концентрация 2,2,4-изомера (в триметилпентановой фракции) редко превышает 35 мол. %, а чаще всего колеблется в пределах 15–25 мол. % [81]. Однако если в качестве олефина используется изобутилен или диизобутилен, то доля 2,2,4-изомера возрастет до 60% в расчете на общее содержание триметилпентанов. В алкилатах, полученных при взаимодействии изобутана с другими олефинами, обнаружено некоторое количество парафинов C_8 , а также тех продуктов, которых можно было ожидать, исходя из числа атомов углерода в молекуле олефина (табл. 13-26). Повышенное содержание 2,2,4-триметилпентана во фракции углеводородов C_8 можно объяснить самоконденсацией изобутана, которую можно представить следующей схемой:



При изучении этого процесса методом меченых атомов с использованием углерода ^{14}C было установлено, что в ходе реакции изобутана с бутеном-2 всего только 50% 2,2,4-изомера образуются путем непосредственного алкилирования, а другие 50% образуются в результате реакции самоконденсации [82]. Алкилирование изобутана этиленом на цеолитах может оказаться более эффективным способом осуществления этого процесса по сравнению с кислотными методами.

Таблица 13-26

Алкилирование изобутана на редкоземельной форме цеолита Y [81]

Состав продуктов	Пропилен	Пентен-1
Распределение парафинов C_5 , мол. %		
C_5	13,6	18,1
C_6	4,8	3,3
C_7	56,3	5,0
C_8	9,1	12,3
C_9+	16,2	61,3
Распределение парафинов C_7 , мол. %		
2,3-Диметилпентан	98,2	
Другие диметилпентаны и триметилбутаны	1,4	
Метилгексаны	0,4	
Распределение триметилпентанов, мол. %		
2,2,4-Триметилпентан	69,3	62,5
2,2,3-Триметилпентан	0,3	0,4
2,3,4-Триметилпентан	14,1	17,3
2,3,3-Триметилпентан	16,3	19,8

Таблица 13-27

Алкилирование изобутана этиленом на цеолите Y
при 65°C и 35 атм [84]

Состав алкилата	Содержание продуктов, %
C ₅ Изопентан	0,2
C ₆ 2,3-диметилбутан + 2-метилпентан 3-метилпентан	46,5 6,6
C ₇	0,7
C ₈	34,8
C ₉ + Триметилпентаны	11,2
2,2,4-Триметилпентан	50,4
2,2,3-Триметилпентан	6,4
2,3,4-Триметилпентан	19,0
2,3,3-Триметилпентан	24,2

Серную и фтористоводородную кислоты трудно использовать для алкилирования этиленом, так как эти кислоты дают с этиленом этилсерную и этилфтористоводородную кислоты. Были сделаны попытки использовать в качестве промышленного катализатора хлористый алюминий, но они оказались безуспешными, так как используемая система чрезвычайно сильно корродировала аппаратуру. В табл. 13-27 приведен состав алкилата, полученного при взаимодействии этилена с изобутиленом на цеолите Y; фракция C₆ представлена главным образом 2,3-диметилбутаном [84]. По сравнению с продуктами алкилирования олефинами C₃ и C₅ этот алкилат отличается повышенным содержанием углеводородов C₈, что, вероятно, объясняется димеризацией этилена, предшествующей алкилированию, а также олигомеризацией изобутана.

Началу алкилирования изобутана бутеном-2 в реакторе периодического действия с перемешиванием предшествует индукционный период. Увеличение выхода алкилата во времени (рис. 13-34) по характеру аналогично росту содержания активатора этой реакции — изобутана, которое в течение определенного промежутка времени наблюдается при сернокислотном алкилировании. В процессе индукционного периода содержание углеводородов C₆, C₇ и C₉ несколько увеличивается за счет уменьшения выхода фракции C₈, хотя распределение изомеров триметилпентанов остается постоянным, очевидно, из-за того, что образование парафинов, отличных от C₈, связано с вторичными реакциями соединения — предшественника углеводородов C₈. После достижения максимального выхода более продолжительный контакт с катализатором приводит к разложению алкилата.

Наличие подобного индукционного периода отмечалось и при непрерывном режиме работы с перемешиванием реакционной массы. Поскольку в течение индукционного периода в продуктах не было обнаружено олефинов, определенное количество этих углеводородов могло удерживаться на катализаторе. Исследование отработанных катализаторов показало, что они содержат углеводороды с числом атомов углерода от 19 до 23 [82]. Эти продукты могут соответствовать как соединениям C₁₂, обнаруженным в сернокислотном алкилировании, так и тетрамерам бутена, которые в виде углеводородов C₁₆—C₁₈ были идентифицированы в ходе изомеризации бутенов [85, 86]. Появление в алкилате углеводородов от C₅ до C₁₂ можно объяснить тем, что при взаимодействии углеводородов с катализатором образуются соединения, активные в реакции алкилирования. Результаты исследований, проведенных с использованием углерода ¹⁴C, показали, что на 1 моль любого жидкого продукта, кроме 2,2,4-триметилпентана, расходуется приблизительно 1 моль бутена [82].

По качеству продукты алкилирования на цеолитах очень близки к алкилатам, получаемым в присутствии серной и фтористоводородной кислот. Октановые числа, определенные по исследовательскому методу без добавки ТЭС, лежат в пределах от 94 до 98 единиц [81].

Список литературы

1. Harnett C. G., 37th Meetg. Amer. Petrol. Inst., Div. Refining, New York, May 1972, No. 48-72.
2. Schulz H., Weitkamp J., Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev., 11, 46 (1972).
3. Coonradt H. L., Garwood W. E., Ind. Eng. Chem., Proc. Design Dev., 3, 38 (1964).
4. Langlois G. E., Sullivan R. F., Adv. Chem. Ser., 97, 38 (1970).
5. Myers C. G., Munns G. W., Ind. Eng. Chem., 50, 1727 (1958).
6. Voorhies A., Hatcher W. J., Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev., 8, 4361 (1969).
7. Weitkamp J., Schulz H., J. Catal., 29, 361 (1973).
8. Weisz P. B., Chemtech, 1973, 498.
9. Schulz H., Weitkamp J., Amer. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem., Preprints 17, No. 4G-84 (1972).
10. Beecher R., Voorhies A., Eberly P., Amer. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem., Preprints, B-5 (1967).
11. Egan C. J., Langlois G. E., White R. J., J. Amer. Chem. Soc., 84, 1204 (1962).
12. Hansford R. C., пат. США 3364135.
13. Брек Д., Цеолитовые молекулярные сита, М., Мир, 1976.
14. Cole J. F., Kouwenhoven H. W., Adv. Chem. Ser., 121, 583 (1973).
15. Ward J. W., Hansford R. C., Reichle A. D., Sosnowski J., 38th Meetg., Amer. Petrol. Inst., 1973.
16. Bolton A. P., Union Carbide Corp., Linde Division, неопубликованные данные.
17. Yan T. Y., J. Catal., 25, 204 (1972).
18. Plank C. J., Proc. Int. Congr. Cat. III, 1, 727 (1964).
19. Bolton A. P., J. Catal., 22, 9 (1971).
20. Hansford R. C., Reeg C. P., Wood F. C., Vaell R. P., Petrol. Eng., 32, C7-C12 (1960).
21. Duir J. H., Oil Gas J., 65, 74 (1967).
22. Baral W. J., Huffman H. C., Proc. World Petrol. Congr., 8th, 1972, PD 12 (1).
23. Peralta B., Reeg C. P., Vaell R. P., Hansford R. C., Chem. Eng. Proc., 58, 41 (1967).
24. Wood F. C., Eubank O. C., Sosnowski J., Nat. Petrol. Refin. Assoc. Meetg., April 1968.

25. Dhondt R. O., Peralta B., Young D. A., Riechle A. D., AIChE Meetg., New Orleans, 1969.
26. Griesmer G. J., Avery W. F., Lee M. N. Y., Hydrocarbon Proc. Petrol. Refin., 44, 147 (1965).
27. Chen N. Y., Maziuk J., Schwartz A. B., Weisz P. B., Oil Gas J., 66, 154 (1968).
28. Miale J. N., Chen N. Y., Weisz P. B., J. Catal., 6, 278 (1966).
29. Chen N. Y., Garwood W. E., Adv. Chem. Ser., 121, 575 (1973).
30. Hammer G. P., Mason R. B., пат. США 3575846.
31. Burd S. D., Maziuk J., Hydrocarbon Process., 97 (1972).
32. Rosellius R. R., Gibson K. R., Orrinson R. M., Maziuk J., Smith F. A., Nat. Petrol. Refin. Assoc. Meetg., April 1973.
33. Kowenhowen H. W., Van Zijll Langhout W. C., Chem. Eng. Prog., 67, 65 (1971).
34. Rabo J. A., Pickert P. E., Stamires D. N., Boyle J., Int. Congr. Catal., 2nd, Paris, 1960, No. 104.
35. Rabo J. A., Pickert P. E., Mays R. L., Ind. Eng. Chem., 53, 733 (1961).
36. Ward J. W., Hansford R. C., J. Catal., 13, 364 (1969).
37. McDaniel C. V., Maher P. K., Proc. Int. Congr. Mol. Sieves, 1st, London, 1967.
38. Kerr G. T., J. Catal., 13, 114 (1969).
39. Kouwenhoven H. W., Adv. Chem. Series, 121, 529 (1973).
40. Van Helden H. J. A., Kouwenhoven H. W., Quik W. C. J., голл. пат. 6603927 (1967).
41. Eberly P. E., Kimberlin C. N., Voorhies A., J. Catal., 22, 419 (1971).
42. Randhava S. S., Frost A. C., Union Carbide Corp., Linde Div., неопубликованные данные.
43. Minachev Kh., Garanin V., Isakova T., Kharlamov V., Bogomolov V., Adv. Chem. Series, 102, 441 (1971).
44. Bolton A. P., Lanewala M. A., J. Catal., 18, 1 (1970).
45. Lanewala M. A., Pickert P. E., Bolton A. P., J. Catal., 9, 95 (1967).
46. Quick W. C. J., Collins J. J., DGMK Meetg., Nuremberg, October 1972.
47. Lanewala M. A., Bolton A. P., Pickert P. E., пат. США 3450644; Rabo J. A., Pickert P. E., Boyle J. E., пат. США 3367885.
48. Neuzil R. W., пат. США 3558730 and 3558732; Chem. Eng. News, 47 (1969).
49. Bolton A. P., Lanewala M. A., J. Org. Chem., 34, 3107 (1969).
50. Friedel C., Crafts J. M., J. Chem. Soc., 1, 115 (1882).
51. Lien A. P., McCauley D. A., J. Amer. Chem. Soc., 74, 6246 (1952).
52. Pitts P. M., Connors J. E., Leum L. N., Ind. Eng. Chem., 47, 770 (1955).
53. Bolton A. P., Lanewala M. A., Pickert P. E., J. Org. Chem., 33, 1513 (1968).
54. Bolton A. P., Lanewala M. A., Pickert P. E., J. Org. Chem., 33, 3415 (1968).
55. Csicsery S. M., J. Org. Chem., 34, 3338 (1969).
56. Best D. F., Randhava S. S., Union Carbide Corp., Linde Div., неопубликованные данные.
57. Hansford R. C., Ward J. W., J. Catal., 13, 316 (1969).
58. Grandio P., Schneider F. H., Schwartz A. B., Wise J. J., Amer. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem., Preprints (1971), 16, No. 3, B; Oil Gas J., 62 (1971).
59. Flanigen E. M., Kellberg E. R., голл. пат. 6710729 (1967).
60. Wise J. J., пат. США 3377400.
61. Venuto P. B., Hamilton L. A., Landis P. S., Wise J. J., J. Catal., 4, 81 (1966).
62. Venuto P. B., Hamilton L. A., Landis P. S., J. Catal., 5, 484 (1966).
63. Миначев Х. М., Исаков Я. И., Гаранин В. И., Докл. АН СССР, 165, 831 (1965).
64. Миначев Х. М., Исаков Я. И., Гаранин В. И., Нефтехимия, 6, 53 (1966).
65. Venuto P. B., Landis P. S., Adv. Catal., 18, 259 (1968).
66. Becker K. A., Karge H. G., Streubel W.-D., J. Catal., 28, 403 (1973).
67. Миначев Х. М., Мортиков Е. С., Леонтьев А. С., Маслобоев-Шведов А. А., Кононов Н. Ф., Изв. АН СССР, сер. хим., 11, 2586 (1971).
68. Bolton A. P., Jewitt C. H., Union Carbide Corp., Linde Div., неопубликованные данные.
69. Ward J. W., J. Catal., 10, 34 (1968).
70. Pickert P. E., Bolton A. P., Lanewala M. A., Chem. Eng. Prog., 63, 50 (1967).

71. Weeks T. J., Bolton A. P., Proc. Int. Congr. Mol. Sieves, 3rd, Zurich, 1973, p. 426.
72. Venuto P. B., Chem. Tech., 215 (1971).
73. Keown P. E., Meyers C. C., Wetherold R. G., пат. США 3751504.
74. Burress G. T., пат. США 3751506.
75. Burress G. T., пат. США 3755483.
76. McGovern L. J., Amer. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem., Preprints (1972) B19. New York, 1970.
77. Томас Дж., Промышленные каталитические процессы и эффективные катализаторы, М., Мир, 1973.
78. Kirsch F. W., Potts J. D., Barmby D. S., Amer. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem., Preprints, 13, 153 (1968).
79. Kirsch F. W., Potts J. D., Barmby D. S., Amer. Petrol. Instit., Div. Refin., Preprints, 1968, 52-68.
80. Kirsch F. W., Potts J. D., Amer. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem., Preprints, 15, A109 (1970).
81. Kirsch F. W., Potts J. D., Amer. Instit. Chem., Engin. Symp., Houston (1971).
82. Kirsch F. W., Lauer J. L., Potts J. D., Amer. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem., Preprints, 16, B24 (1971).
83. Kirsch F. W., Potts J. D., J. Catal., 27, 142 (1972).
84. Yang C.-L., Union Carbide Corp., Linde Division, неопубликованные данные.
85. Hoffmann J. E., Schriesheim A., J. Amer. Chem. Soc., 84, 953 (1962).
86. Hirshler A. E., Amer. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem., Preprints, 13, A97 (1970).