

- переработка биомассы леса» (С.-П., Россия, 14-18 июня 2010 г.). СПб. 2010. С. 94.
50. Пат. 12925 (РБ) Способ получения камфена / Г.М. Сеньков, А.М. Никитина, В.Е. Агабеков, С.Н. Бондаренко, Н.Г. Козлов, В.В. Шкарубо. 2009.
 51. Аллахвердиев А.И., Соколова Н.А., Гундуз Г. // ЖФХ. 1998. Т. 72. № 10. С. 1816.
 52. *Ecormier M.A., Wilson K., Lee A. F.* // J. Catal. 2003. Vol. 215. № 1. P. 57.
 53. *Grzona L., Comelli N., Masini O.* et al. // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. 2000. Vol. 69. № 2. P. 271.
 54. *Comelli N.A., Ponzi E.N., Ponzi M.I.* // Journal of the American Oil Chemists' Society. 2005. Vol.82. № 7. P. 531.
 55. Комаров В.С., Ратько А.И. Адсорбенты: получение, структура, свойства. Мн.: Беларуская навука, 2009.
 56. Магарил Р.З. Теоретические основы химических процессов переработки нефти. М.: КДУ, 2008.
 57. Батталова Ш.Б., Мукитанова Т.Р., Джакишева Р.Д. // Изв. АН Каз. ССР. 1977. № 2. С. 71.
 58. Тищенко В.Е., Рудаков Г.А. // Журнал прикладной химии. 1933. Т. 6, № 4. С. 698.
 59. *Comelli N., Grzona L., Masini O.* et al. // J. Chil. Chem. Soc. 2004. Vol. 49. № 3. P. 245.
 60. Рудин М.Г., Дробкин А.Е. Краткий справочник нефтепереработчика. Л.: Химия, 1980.
 61. Сеньков Г.М., Никитина А.М., Агабеков В.Е. // Тр. XX Междунар. научно-техн. конф. «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии. Реактив 2007» (Минск, 2-4 окт. 2007 г.). Минск: «Реактив», 2007. С. 92.
 62. Радбиль А.Б. Разработка научно-прикладных основ технологических процессов глубокой переработки скипидара и внедрение их в производство. Автореф. дис. ... докт. техн. наук. Красноярск. Сиб. ГТУ. 2009.

УДК 547.51 + 665.73

РАСКРЫТИЕ ЦИКЛОВ АРОМАТИЧЕСКИХ И НАФТЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ – НОВЫЙ ПУТЬ УЛУЧШЕНИЯ КАЧЕСТВА ТОПЛИВ

© 2011 г. Л.М. Кустов

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва

Одна из основных проблем переработки топлив — удаление полициклических ароматических и нафтеновых углеводородов, присутствие которых вызывает образование продуктов уплотнения на катализаторах или сажи в выхлопных газах двигателя, работающего на дизельном топливе, а также снижает цетановое число. Присутствие полициклических нафтенов и ароматических углеводородов нежелательно и в бензиновых топливах. Наличие тяжелых полициклических соединений в дизельном топливе приводит к повышению точки замерзания и снижению качества зимних топлив.

Улучшение качественных характеристик моторных топлив тесно связано с ужесточением требований к содержанию в них ароматических углеводородов, в частности бензола. Одним из направлений решения данной проблемы может быть селективное раскрытие циклов ароматических и нафтеновых углеводородов с образованием алканов с тем же числом атомов углерода, что и в исходном углеводороде [1]. В случае раскрытия полициклических соединений положительным эффектом может считаться и образование моноциклических соединений, которые менее склонны к образованию сажи и имеют более низкую температуру замерзания. Процессы раскрытия циклов безусловно более актуальны для конверсии тяжелого углеводородного сырья, содержащего полициклические нафтеновые и арома-

Кустов Л.М. – докт. хим. наук, проф., зав. лабораторией Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН. Тел.: (499) 137-29-35. E-mail: lmk@ioc.ac.ru.

тические углеводороды, чем для конверсии легких моноциклических соединений бензинового ряда. Действительно, в случае единичного раскрытия, например, циклогексана в *n*-гексан, октановое число уменьшается с 70 до нуля. Наоборот, при раскрытии углеводородов C_{10} и выше (бициклические соединения) с образованием слабо замещенных алифатических соединений цетановое число увеличивается на 10–25 ед. В модельном соединении — декалине цетановое число в гипотетическом случае образования *n*-декана возрастает до 85–90. Не менее важно, что раскрытие полициклических, особенно ароматических соединений — компонентов дизельного топлива значительно (на 20–30 °С) снижает температуру замерзания, это особенно существенно в зимних топливах.

В статье анализируются литературные данные по раскрытию циклов моно- и бициклических соединений с целью оценки перспективности этого направления переработки нефтепродуктов для улучшения их характеристик (октановых и цетановых чисел, температур замерзания).

Раскрытие циклов наряду с получением бензилалкилата (алкилированием изобутана бутенами), скелетной изомеризацией алканов и риформингом составляют группу методов, направленных на повышение октанового числа бензинов.

Сведений о раскрытии циклов нафтенных, содержащих циклы C_6 и, тем более, полициклических углеводородов, немного [1–8]. Упоминания реакции раскрытия циклов в других работах носят скорее характер ссылки на побочные процессы; во многих случаях в результате этих реакций образуются в основном легкие газообразные продукты (скорее крекинга или гидрокрекинга, чем раскрытия циклов). Однако реакции гидрокрекинга и раскрытия циклов очень близки, так как требуют присутствия водорода; раскрытие циклов, по-видимому, происходит на части активных центров, ответственных за гидрокрекинг. По сути, раскрытие циклов — мягкий гидрокрекинг применительно к циклическим структурам. Реакции раскрытия циклов идут при сравнительно невысоких температурах: от 220–240 °С для нанесенных Ru-катализаторов, до 380–400 °С для Pt-систем; большинство известных систем (Ir-, Rh-, многие биметаллические системы) активны при 280–320 °С. Диапазон давлений, наиболее благоприятных для этой реакции, 2–5 МПа. Более низкие давления способствуют преобладанию процессов крекинга (образования легких газо-

образных продуктов), более высокие — приводят к снижению активности вследствие конкуренции за адсорбционные центры между углеводородом и водородом. Характерные объемные скорости, используемые в раскрытии циклов, достаточно велики (1–4 ч⁻¹), чтобы рассматривать этот процесс как технологически приемлемый. Мольное отношение водород : углеводород варьируется от 10 до 2–3, причем в случае ароматических субстратов требуется дополнительное избыточное количество водорода для гидрирования ароматического кольца в нафтеновую структуру. (В статье приведены мольные отношения водород : субстрат).

При получении линейных алканов, наиболее ценных для повышения цетанового числа, без учета термодинамических и кинетических факторов, лишь в случае моноциклических структур (рис. 1) вероятность такого процесса (P_n) достаточно велика, а в случае декалина и других полициклических соединений эта вероятность существенно ниже (24 %). Очевидно, что наиболее сложно разорвать внутреннюю связь в молекуле декалина, поэтому возможность получения линейных алифатических структур еще меньше приведенных оценок.

Наиболее полный анализ активности нанесенных металлов в реакциях с участием водорода (раскрытие циклов, гидрирование, гидрогенолиз) дан в [9]. Однако подавляющее большинство данных приведено для реакций раскрытия циклов циклопропана и циклобутана, имеется несколько примеров конверсии циклопентана и бензола. Приведена лишь небольшая таблица, в которой сведены результаты по гидрогенолизу (раскрытию циклов) циклогексана. Известно, что молекулы циклопропана и циклобутана раскрываются достаточно легко при низких температурах, часто на катализаторах, не содержащих металл [10]. Тем не менее, анализ данных для C_3 и C_4 циклов показывает, что для катализаторов на основе оксида алюминия активность в раскрытии этих циклов уменьшается в ряду Ru, Rh, Pt. Введение меди в катализатор (биметаллические композиции Pt—Cu, Ni—Cu) подавляет раскрытие циклов [11, 12], тогда как модифицирование этих металлов рением благоприятно [13].

Одна из первых работ по раскрытию циклов на примере циклогексана и метилциклопентана опубликована в 1977 г. японскими учеными, которые использовали катализатор Ni/Al₂O₃ [14]. Из циклогексана была получена смесь состава *n*-гексан : 2-метилпентан : 3-метилпентан = (2+6) : 1 : 1, состав

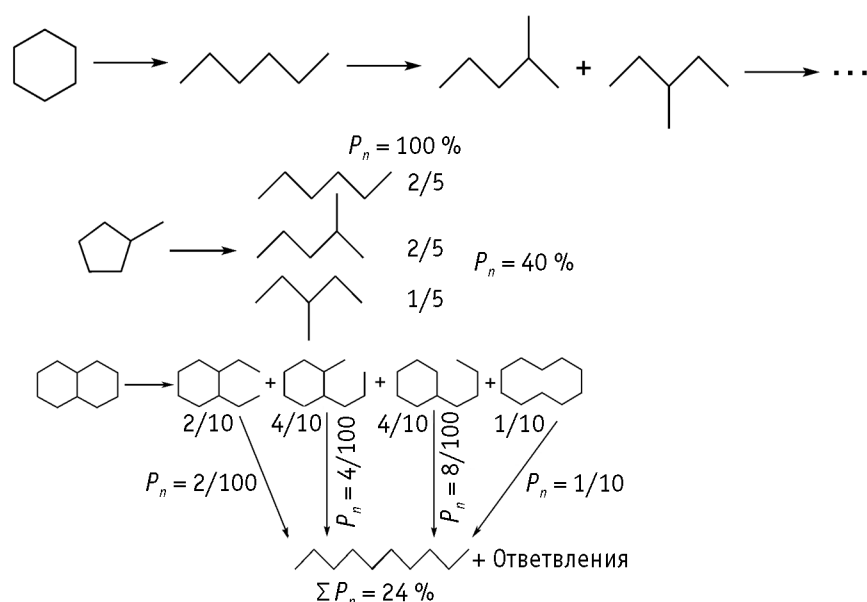


Рис. 1. Вероятность получения n-алканов раскрытием циклов нафтен

которой сильно зависел от температуры реакции. В случае метилциклопентана была получена смесь н-гексан : 2-метилпентан : 3-метилпентан = 1 : 5 : 5, и ее состав существенно не изменялся с повышением температуры в достаточно широком диапазоне. Краткий обзор некоторых систем, активных в раскрытии циклов, дан в [15].

Метилциклопентан

В отличие от циклов C_6 , реакция раскрытия циклов C_5 , например, метилциклопентана (МЦП), значительно шире используется как модельная реакция при изучении механизмов каталитического действия бифункциональных катализаторов, например, металлов, нанесенных на цеолиты кислотных форм. Работ, в которых этот субстрат используется при исследовании механизмов реакций с целью установления роли разных форм нанесенных металлов, довольно много. Например, параллельно идущие реакции раскрытия метилциклопентана и увеличения размера цикла конверсией в циклогексан были использованы [16] как инструмент для установления механизмов реакции и роли в этих процессах частично заряженных (электронодефицитных) или нейтральных частиц благородных металлов в цеолитной матрице. Кинетика этих процессов изучалась только при низких конверсиях углеводорода.

В [17, 18] была исследована конверсия МЦП на платиновой черни и цеолитах типа Pt/KL, а в [19]

было проведено сравнение активности платиновой черни и алюмоплатинового катализатора (EUROPT-1) в раскрытии МЦП при 350–450 °С и атмосферном давлении; показано, что присутствие окисленных форм кокса на поверхности EUROPT-1 значительно влияет на выход и соотношение 2-метилпентана и н-гексана.

Метилциклопентан легко образуется из циклогексана (и наоборот, МЦП может быть превращен в циклогексан) вследствие подвижного равновесия в реакции изомеризации. Казалось бы, те же катализаторы, которые эффективны в раскрытии МЦП, могут быть использованы для конверсии угле-

водородов, содержащих шестичленные циклы (производные циклогексана, декалина). Однако анализ литературы показывает, что это не совсем так.

Согласно [20], раскрытие циклов представляет бифункциональный процесс (в чем нет сомнений), который требует присутствия достаточно сильных Бренстедовых кислотных центров и металлических электроно-дефицитных наночастиц. Последняя часть утверждения не столь однозначна, и в этой статье будут приведены данные о высокой активности нанесенных металлов на неокислотных и основных носителях, для которых предпочтительно образование нейтральных и электроно-избыточных наночастиц. Отметим, что большинство исследователей сходится в том, что для раскрытия циклов требуются именно наноразмерные частицы металлов с высокой степенью дисперсности.

Конверсия МЦП исследована наиболее детально в сравнении с другими углеводородами [21–24]. Особое внимание уделялось изучению влияния носителя, дисперсности металла, температуры реакции, давления водорода, условия предварительной обработки катализатора, влияния каталитических ядов. Весьма подробное исследование Pt-катализаторов привело к предположению о важной роли размера частиц металла на селективность раскрытия цикла и о предпочтительной форме адсорбции молекулы на поверхности металла (*a,a,b,b*-четырёхцентровой комплекс) и существенной роли геометрии интермедиата.

Однако эти предположения спорны в случае других металлов, которые также активны в раскрытии циклов (Ir, Rh). Кроме того, в случае Pt, особенно при низких давлениях (0,1–1,0 МПа) водорода и высоких температурах (450–500 °С) в значительных количествах образуются ненасыщенные соединения, чего не бывает на Ir и Rh, причем оба металла демонстрируют значительную активность в гидрогенолизе (фрагментации) углеводорода. Это показано (для родия) на оксидах кремния и алюминия [25]. Были исследованы [23] превращения МЦП на Rh/Al₂O₃, обнаружены две формы родия, на образование которых влияет, в первую очередь, температура восстановления (300 или 700 °С), одна из них катализирует разрыв единичной С–С-связи, другая — множественные одновременные акты разрыва нескольких связей.

Конверсия МЦП детально изучалась также в [4] с использованием катализаторов Pt/SiO₂, Pt/Al₂O₃, и Pt/KL (цеолит) с варьированием в широких пределах отношения водород : субстрат и температуры процесса. Было показано, что селективность раскрытия цикла не изменяется при увеличении отношения водород : углеводород от 8 до 200, хотя частота оборотов имела зависимость с четко выраженным максимумом при увеличении разбавления сырья. Величина разбавления, при котором получена максимальная активность, увеличивалась в ряду: Pt/KL, Pt/Al₂O₃, Pt/SiO₂.

Ir/Al₂O₃, Rh/Al₂O₃ и Os/Al₂O₃ демонстрируют достаточно высокую активность в раскрытии молекулы цикlopentана [13]. Сообщалось об активности биметаллического катализатора Rh–Co/SiO₂ в раскрытии МЦП [7]. Pt-содержащие катализаторы проявляют невысокую активность в гидрогенолизе и только при 400–500 °С [8, 26]. Моно- и биметаллические системы на основе Ru, Re, Rh, Pt и Ir, нанесенные на оксид алюминия, были исследованы в [27]; показано, что среди монометаллических систем Rh и Ir наиболее перспективны в раскрытии цикла МЦП при 300–350 °С и лишь Ir дает приемлемую селективность. Вместе с тем, модифицирование платины родием позволяет получать селективность, сравнимую с Ir-образцами; правда, возникает вопрос целесообразности замены не самого дорогого благородного металла — Ir — двумя самыми дорогими (Pt и Rh). Модифицирование платины рутением, который существенно дешевле всех металлов VIII группы, также повышает активность Pt-катализатора, что, по-ви-

димому, целесообразно для разработки катализаторов раскрытия циклов.

Конверсия МЦП на Pt-катализаторах, нанесенных на кислотные и основные (нейтральные) носители изучена в [28]. Кислотные носители включали H-формы цеолитов MOR, FAU, MFI, BEA, OMEGA и оксид алюминия, модифицированный хлором. Основные системы представляли цеолит K-LTL, гидротальцит (двойной слоистый основной гидроксид алюминия и магния), некоторые неокислотные формы Al₂O₃ и модифицированный добавками калия SiO₂. На кислотных катализаторах селективность в реакции раскрытия кольца была низкой, преобладала изомеризация МЦП в циклогексан, который при высоких температурах дегидрировался в бензол. В случае основных систем селективность в раскрытии достигала значительных величин (98 %), поскольку подавлялись реакции изомеризации и крекинга, идущие на кислотных центрах. Для SiO₂, модифицированного добавками K, наблюдалось статистическое распределение всех возможных изомеров C₆.

Суммируя данные, полученные при исследовании раскрытия МЦП-цикла отметим, что эта реакция изучалась, в основном, как модельная при исследовании свойств нанесенных металлических наночастиц, безотносительно к проблеме улучшения качества моторных топлив, и не имеет практического значения. Однако цикlopentanовые структуры часто образуют побочные, а также (в соответствии со многими предположениями) тупиковые продукты, дальнейшее раскрытие которых, особенно при значительном числе алкильных заместителей, затрудняющих процесс разрыва С–С-связи в цикле, идет гораздо хуже, чем раскрытие циклогексанов или декалинов (это утверждение спорно, как будет показано при обсуждении, для разных субстратов). Как правило, цикlopentanовые структуры из C₆-циклов образуются под действием достаточно сильных кислотных центров Бренстеда. Отметим отсутствие работ, в которых бы исследовались эффекты отравления катализаторов раскрытия циклов, например, соединениями серы и азота, которые образуются при гидроочистке. Мало данных и о стабильности катализаторов раскрытия циклов в длительных испытаниях.

Циклогексаны

Об исследовании раскрытия циклов нафтен, включая циклогексаны, сообщалось в [5, 29, 30]. Наиболее подробно изучены оксидные и цеолитные

системы с нанесенными Ir, Rh и Pt. Установлено увеличение относительного вклада раскрытия циклов в суммарную кинетику процесса при снижении вклада скелетной изомеризации с увеличением температуры процесса.

Активным оказался Os/SiO₂ в гидрогенолизе циклогексана (включая как раскрытие цикла, т.е. гидрогенолиз одной связи, так и гидрокрекинг с разрывом нескольких связей C—C) [8], а Ru-содержащие оксидные системы — в мягком раскрытии цикла при низких температурах (180—240 °C); при более высоких температурах идет жесткий гидрогенолиз (гидрокрекинг), приводящий к газообразным продуктам [31].

Было показано [32—34], что на оксидных катализаторах, содержащих Rh, Ru или Pt, в определенных условиях идет реакция раскрытия циклогексанового кольца с образованием n-гексана. Среди этих металлов особый интерес привлекает рутений, как наиболее дешевый. Кроме того, раскрытие шестичленного цикла на Ru-катализаторе происходит при значительно более низких температурах (210—230 °C), чем на Rh- и Pt-катализаторах (350—400 °C) при использовании давлений 1—3 МПа. Однако для Ru-оксидных систем характерна высокая активность в реакции гидрогенолиза алканов и нафтенос с образованием метана и других легких алканов; активность Ru-катализаторов в значительной степени зависит от исходного соединения, из которого вводится Ru, и от природы носителя (SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂) [35, 36]. Отметим, что именно для Ru свойства катализатора наиболее сильно изменяются в зависимости от природы прекурсора в отличие от катализаторов на основе Pt, Rh и Ir, для которых такие изменения менее значительны; например, свойства катализаторов близки, если используются PtCl₂, H₂PtCl₆, или [Pt(NH₃)₆]Cl₂ в случае Pt-катализаторов, аналогичные сравнения справедливы и для прекурсоров родия или иридия. Также это утверждение справедливо и в отношении влияния природы носителя: если для Rh, Pt или Ir переход от Al₂O₃ к SiO₂ сопровождается падением (20—25 %) активности вследствие уменьшения дисперсности металла, то для Ru-систем изменения при замене одного носителя другим гораздо значительнее, что часто связывают с необычной химией Ru в растворах при их нанесении на носители с разными кислотными свойствами.

Свойства Ru-катализаторов также значительно изменяются при введении второго металла, напри-

мер Pt, Pd, Ir или Re. Влияние структуры биметаллической Ru—Pt-системы на ее каталитическую активность и селективность было изучено на примере реакций глубокого гидрогенолиза алканов и нафтенос, гидрирования бензола и изомеризации гексанос [37—42]. Свойства Ru—Pt-катализаторов сильно зависят от природы носителя, исходной соли (хлориды или аммиакаты), последовательности введения металлов и условий предварительной активации [39—43]. Так, по активности в гидрогенолизе МЦП [40] биметаллическая Pt—Ru-система существенно отличается от монометаллического катализатора Ru/Al₂O₃, поскольку введение Pt снижает образование легких углеводородов, являющееся преимущественным направлением превращения МЦП на Ru/Al₂O₃.

Ранее нами были исследованы катализаторы раскрытия циклогексана (и декалина) на основе металл-оксидных и металл-цеолитных систем при 200—500 °C и 0,1—5,0 МПа [44, 45]. Установлено, что не только природа металла (Rh, Pt, Pd, Ir, Ru), но и свойства носителя (Al₂O₃, Al₂O₃—F, La₂O₃—ZrO₂, SiO₂ и др.) влияют на активность и, в еще большей степени, на селективность раскрытия циклов.

Типичные зависимости конверсии и селективности по основным продуктам от температуры и давления — наиболее критичных параметров процесса приведены (рис. 2) на примере катализатора 1 % Rh/Al₂O₃. Родиевые катализаторы, наряду с иридиевыми, наиболее активны и селективны в процессах раскрытия циклов, проявляют активность в диапазоне «средних» температур (280—320 °C). Верхняя граница температурных диапазонов для всех катализаторов раскрытия циклов, вне зависимости от природы металла и носителя, характеризуется резким переходом процесса от раскрытия циклов с образованием жидких продуктов к процессу крекинга (и/или гидрокрекинга) с образованием только газообразных продуктов. Зависимость от давления для многих оксидных катализаторов имеет форму максимума при 2—5 МПа, что связано с преобладанием образования газообразных продуктов при более низких давлениях и конкурентной адсорбцией углеводорода и водорода при высоких давлениях.

Некоторые данные для наиболее интересных автору катализаторов представлены в таблице [33, 44, 45]. Наиболее селективными оказались катализаторы на основе нанесенного родия (Rh/Al₂O₃), а также Pt/La₂O₃—ZrO₂. Эти катализаторы существенно

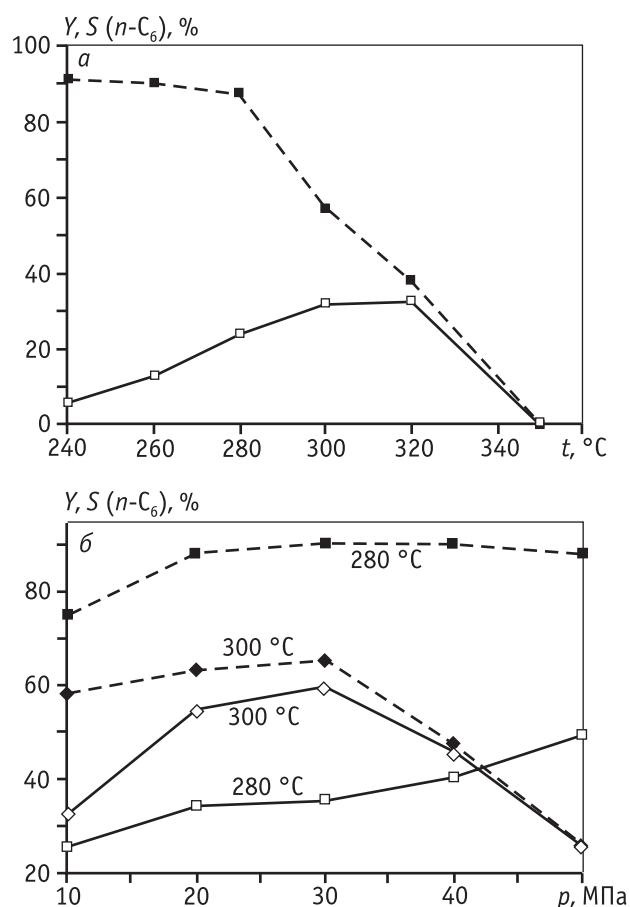


Рис. 2. Зависимости конверсии (Y , сплошные) циклогексана и выхода n -гексана (S , штриховые) от температуры при 1 МПа (а) и от давления (б) на катализаторе 1 % $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Сравнительная каталитическая активность нанесенных металлов в раскрытии циклогексана (приведены оптимальные для каждого катализатора температура и давление, позволяющие достигать максимального для данного катализатора выхода продуктов раскрытия цикла состава C_6), $\text{VHSV} = 2 \text{ ч}^{-1}$, $\text{H}_2 : \text{C}_6\text{H}_{12} = 10 : 1$

Катализатор	t_p , °C	p , МПа	S , %	ВПРЦ, %
1 % $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$	300	3,0	69	60,2
	280	5,0	90	49,5
1 % $\text{Pt}/3 \text{ % } \text{La}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$	370	2,0	96	18,2
1 % Rh/SiO_2	320	5,0	56	52,4
1 % $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$	200	1,0	66	8,2
1 % $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{--F}$	200	1,0	40	21,7
2 % $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$	260	1,0	85	15,6
1 % $\text{Pt}/\text{H-Beta}$	300	2,0	45	42,9

Примечание: t_p – температура реакции, p – давление, S – селективность по продуктам раскрытия цикла состава C_6 , ВПРЦ – выход продуктов раскрытия цикла состава C_6 .

превосходят по селективности ранее описанные иридиевые системы ($\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$). В случае кислотных катализаторов (цеолитные системы, катализаторы на основе фторированных, сульфатированных или вольфрамат-содержащих носителей) процентное соотношение изо- : n -гексаны в зависимости от силы кислотных центров может увеличиваться до 70 : 30. Кроме того, для кислотных систем характерно образование МЦП в значительном количестве, поэтому, в общем случае, для кислотных систем селективность процесса раскрытия циклов существенно меньше, чем для неокислотных катализаторов.

Ряд активностей (от большей к меньшей) металлов в раскрытии циклов (на примере циклогексана) для широкого круга носителей: Rh , Ir , Ru , Ni , Pd , Pt .

Весьма эффективны $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pt}/\text{La}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ и $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$, а также биметаллические системы $\text{Ru} + \text{Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ni} + \text{W}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Rh} + \text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Для многих из этих систем наблюдается либо высокий выход n -гексана, как первичного продукта раскрытия цикла (до 60 %), либо высокая селективность в раскрытии циклов (до 95 %). Ru -катализаторы наиболее активны в низкотемпературной области (200–240 °C), т.е. в условиях, когда Rh - и Ir -катализаторы только начинают работать, а Pt -содержащие системы проявляют приемлемую активность в раскрытии циклов только при $t = 350\text{--}400$ °C. При этих температурах начинается процесс дегидрирования циклогексана с образованием бензола. При $t > 240$ °C для Ru -систем и $t > 320$ °C для Rh - и Ir -систем основным процессом является крекинг

(гидрокрекинг) с образованием легких продуктов независимо от природы носителя. Наиболее высокий (70,5 %) выход n -гексана из циклогексана был получен на катализаторе 2 % $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ при 280 °C при селективности около 85 % ($p = 2\text{--}4$ МПа).

Насвойства катализатора значительно влияют условия предварительной обработки. При обращении к катализатору 2 % $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$, полученному с использованием пентааминного комплекса, стадия окисления, предшествующая восстановлению, приводит к снижению активности в раскрытии циклов, что связано со снижением дисперсности металла (рис. 3).

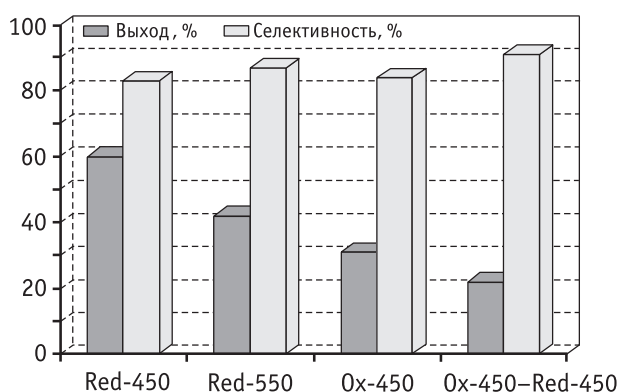


Рис. 3. Зависимости, %, выхода продуктов раскрытия циклогексана и селективности по этим продуктам для катализатора 2 % Rh/Al₂O₃ (280 °С, 2 МПа, 2 ч⁻¹, субстрат : водород = 4)

В случае биметаллических катализаторов свойства в процессе раскрытия циклов определяются, кроме указанных, возможностью сплавообразования, сегрегирования или декорирования одного металла другим. В ряде случаев можно наблюдать эффект явного синергизма активности или селективности для двух металлов. Примером может служить система Rh—Pt/Al₂O₃ (рис. 4). Так, если чисто платиновый катализатор проявляет низкую активность при $t \approx 300$ °С, биметаллические композиции Rh—Pt характеризуются синергизмом при соотношении металлов, близком к единице.

Конверсия циклогексана достаточно подробно изучалась на цеолитных катализаторах. Реакции циклогексана на серии Н-форм цеолитов, а также Н-формах, модифицированных металлической Pt, в водороде или азоте при $p \leq 1,3$ МПа была исследована в [30]. Авторы предположили, что распределение продуктов зависит от возможности образования димерного гексилкарбониевого иона, который образуется как первичный продукт из циклогексана. Этот процесс, в свою очередь, определяется конфигурацией полостей или каналов цеолита и в некоторых случаях может быть стерически затруднен. По мнению авторов, скорость раскрытия цикла лимитируется стадией гидрирования карбениевых ионов, образованных при адсорбции субстрата или его крекинге, под действием водорода, который активируется на металлических частицах в процессе спilloвера, чем объясняется принципиальная разница в составе продуктов, получаемых на монофункциональной системе (Н-форма цеолита) и бифункциональном катализаторе (Pt/Н-цеолит).

Использование умеренно кислотного катализатора раскрытия циклов на примере конверсии МЦГ — ме-

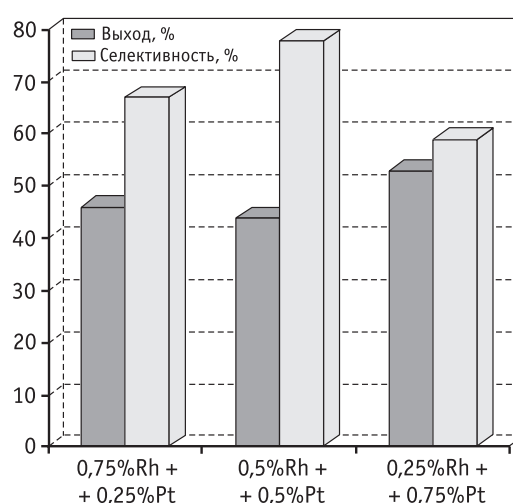


Рис. 4. Влияние платины на каталитические свойства родия в раскрытии циклогексана (300 °С, 2 МПа, 2 ч⁻¹, субстрат : водород = 4)

тилциклогексана (1,2 % Ir/WO₃/ZrO₂—SiO₂) описано в [46]. Кислотные свойства системы определялись присутствием WO₃ ($\leq 3,5$ ат. W/нм²). Как и в других работах, было показано, что сужение цикла (конверсия МЦГ в ди-МЦП) предшествует раскрытию цикла. Полученные данные хорошо иллюстрируют бифункциональную природу этого процесса.

Иридиевые катализаторы, нанесенные на оксиды алюминия, кремния и титана, были исследованы также в конверсии 1,2- и 1,3-ди-МЦГ [47]. Авторы предположили, что наиболее эффективно циклы с повышением цетанового числа продукта раскрываются, если у разрываемой С—С-связи имеется заместитель. По мнению авторов, возможен так называемый дикарбеновый механизм при незамещенных связях (случай Ir/SiO₂). Другой механизм, включая образование олефиновых и металлциклобутановых интермедиатов, предположительно идет с участием С—С-связей, имеющих заместители (Ir/Al₂O₃). Дисперсность металла несущественно влияет на селективность процесса, селективность раскрытия С₆-цикла на алюмооксидных системах оказывается существенно выше, чем на кремнеземах. Лишь два из четырех изученных конформера, имеющие диэкваториальное расположение заместителей (транс-1,3-ди-МЦГ и цис-1,2-ди-МЦГ), дают интермедиаты, приводящие к селективному раскрытию циклов при наличии заместителей у С—С-связей. Для увеличения выхода продуктов с высоким октановым числом, образующихся при конверсии алкилциклогексанов была использована [48] послойная загрузка в реактор катализаторов Pt/HY и Ir/SiO₂ с разными кислотными и металлическими функциями.

Модифицирование катализаторов Ir/SiO₂ калием благоприятно влияет на селективность раскрытия цикла при 300—350 °С на примере 1,3-ди-МЦГ [49]. Это не совсем укладывается в общепринятую схему процессов раскрытия циклов, требующую присутствия достаточно сильных кислотных центров наряду с металлическими центрами. Никель также оказывает промотирующее действие на катализатор раскрытия цикла (Ir/Al₂O₃) [50].

Чрезвычайно интересные данные были получены в 2010 г. [51]. Авторы показали, что на сульфатированных оксидных катализаторах типа $\text{SO}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$, SO_4/TiO_2 и SO_4/ZrO_2 в жидкой фазе циклогексана в мягких условиях (60 °С, 0,1 МПа) идет новая реакция — конденсация циклогексана с раскрытием цикла (ring-opening coupling) с образованием алифатических продуктов состава C_{14} — C_{18} с высоким цетановым числом без использования благородных металлов, водорода, и высокого давления. Конверсия циклогексана невелика — 6 %, однако селективность по линейным продуктам C_{14} — C_{18} достигает 74,5 %. Если эти данные будут воспроизведены, указанное направление обещает сменить приоритеты в нефтепереработке.

Наиболее привлекательными для промышленности до недавнего времени считались каталитические системы на основе цеолита 1%Pt/H-Beta, разработанные компанией «Mobil» (ныне «ExxonMobil») [52], высоко активные в раскрытии циклов C_6 . Они могут использоваться в комбинации с катализатором скелетной изомеризации для улучшения качества сырья состава C_5-C_6 . В этом случае, однако, образуется смесь n- и изопарафинов состава 3 : 1 с невысоким содержанием углеводородов изостроения, что определяется термодинамикой равновесия нормальных и изопарафинов с конверсией около 80 % при 230—270 °C и высоких (3—5 МПа) давлениях. Другой катализатор, разработанный той же компанией для раскрытия циклов C_6 , представляет систему Pt/WO₃/ZrO₂ [53], обладающую достаточно сильными кислотными свойствами, сравнимыми с кислотностью цеолитов [54]. Показатели процесса (конверсия, селективность) для этого катализатора близки к достигнутым на катализаторе 1 % Pt/H-Beta, хотя условия реакции несколько иные.

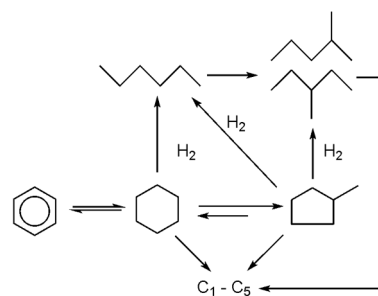
Исследования конверсии циклогексана в изогексаны целенаправленно проводились для поиска эффективных катализаторов раскрытия циклов в целях улучшения характеристик топлив, хотя циклогексан, также как и МЦП, является модельным соединением, и практическая задача раскрытия молекулы цикло-

гексана не стоит. Почти все основные закономерности процессы раскрытия циклов были установлены на примере конверсии циклогексана. Вместе с тем, ряд вопросов, связанных с механизмом этого бифункционального процесса, остается без ответа. Предполагается, что сочетание достаточно сильной кислотной функции (цеолиты, твердые суперкислоты) и электроно-дефицитных металлических частиц, образующихся при взаимодействии незаряженной частицы металла с кислотным центром и переносе электронной плотности с металла на кислотный центр, благоприятно для раскрытия циклов. Часто это связывают с повышенной активностью электроно-дефицитных металлических частиц в гидрогенолизе C—C-связей [16] в сравнении с незаряженными или электроно-избыточными частицами, для которых более характерна высокая активность в гидрировании. В таком случае требуют объяснения данные о достаточно высокой активности в раскрытии циклогексановых соединений для систем на основных носителях и рассмотренные эффекты промотирования катализатора щелочными металлами.

Бензол и его замещенные производные

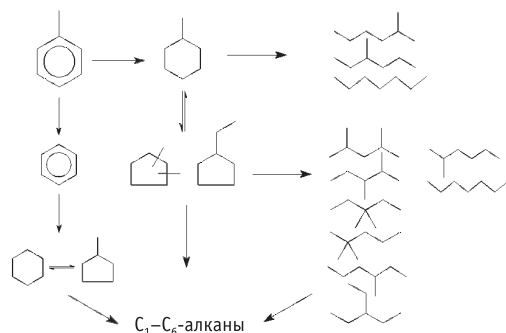
Гидрированию бензола в циклогексан или его гидроизомеризации в МЦП посвящены работы [30, 55–57]. Реакция же раскрытия бензольного кольца практически не изучалась (мы уже обсудили данные по раскрытию циклогексана, однако, работ по прямой конверсии бензола в изопарафины почти нет).

Тем не менее, в этой реакции были исследованы упомянутые Ru-катализаторы, весьма привлекательные по цене и температуре реакции. Рутений на оксиде алюминия [30] оказался активен и в гидрогенолизе бензола в достаточно мягких условиях (130—220 °С). Потребление водорода в этом процессе, естественно, увеличивается по сравнению с раскрытием циклогексановых соединений, а стадия процесса — гидрирование бензола в циклогексан идет достаточно легко и быстро. Последующие превращения циклогексана рассматриваются в рамках предложенной схемы:



Нами была изучена серия некислотных и кислотных катализаторов в конверсии бензола в продукты раскрытия циклов. Реакции идут в полном соответствии с приведенной схемой, типичные зависимости выходов основных продуктов конверсии бензола от температуры на катализаторах Me/Al_2O_3 приведены на рис. 5.

Превращения толуола, как правило, также следуют подобной схеме, однако в случае толуола добавляется ряд дополнительных возможных реакций. Так на Pt-катализаторах при низких ($\sim 100^\circ C$) температурах происходит гидродеметилирование толуола в циклогексан [58]. Гидродеметилирование толуола в бензол при $t > 380^\circ C$, исследовано в [59–61]. По уменьшению активности в гидродеметилировании металлы VIII группы располагаются в ряд [59]: Ni, Rh, Ir, Ru, Pt, Pd. На Rh/Al_2O_3 селективность разрыва C—C-связи метильной группы с кольцом в толуоле почти в 20 раз больше селективности разрыва C—C-связей кольца [60]. На Ir/Al_2O_3 наряду с гидродеалкилированием толуола в бензол происходит раскрытие цикла через образование МЦГ [62]. Таким образом, в случае толуола схема процессов на катализаторе значительно усложняется:



Активность в раскрытии цикла была также отмечена в случае конверсии толуола на цеолите NiHY при $350–450^\circ C$, $p \leq 3$ МПа [63]. Относительная активность в этом процессе увеличивалась с увеличением содержания никеля.

Гидрирование и последующее раскрытие циклов ароматических соединений были изучены с использованием нового типа катализаторов — Ni_2Mo_3N /цеолит [64]. Катализаторы, нанесенные на цеолиты H-Beta и USY, проявляют высокую активность в раскрытии циклов ароматических субстратов (конверсия $> 90\%$) в относительно мягких условиях ($430^\circ C$, 3 МПа), процесс включает предварительную стадию гидрирования.

Можно было бы предполагать, что раскрытие

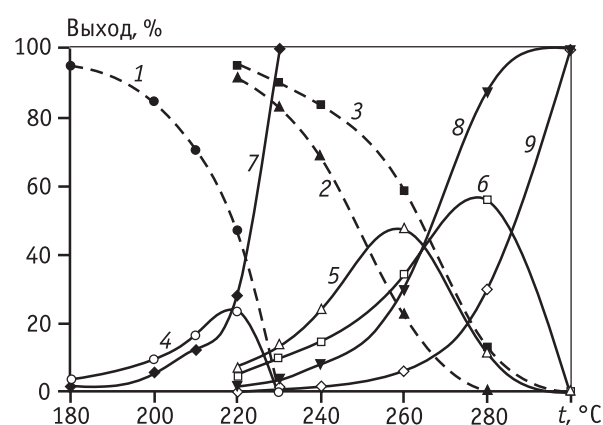


Рис. 5. Типичные зависимости выходов основных продуктов конверсии бензола от температуры на катализаторах Me/Al_2O_3 (Me : Ru – 1, 4, 7; Ir – 2, 5, 8; Rh – 3, 6, 9): 1–3 – циклогексан; 4–6 – н-гексан; 7–9 – C₁–C₅

циклов при использовании в качестве субстрата бензола полностью идентично реакциям углеводородов циклогексанового ряда (лишь увеличивается расход водорода), поскольку стадия гидрирования обычно идет быстро и селективно для большинства систем, изученных в реакциях раскрытия циклов. Однако это не так: для многих катализаторов, особенно при высоких давлениях, наблюдаются существенные отличия от реакций циклогексанов (в частности, падение активности (без значительного изменения селективности), что можно объяснить дополнительными осложнениями процесса вследствие прочной адсорбции ароматических соединений, блокирующих активные центры для взаимодействия с циклогексановыми углеводородами и водородом).

Декалин, нафталин и более тяжелое сырье

Работ по конверсии декалина немного, причем многие из них посвящены изучению крекинга или цис-, транс-изомеризации декалина. Осложняющим обстоятельством при исследовании раскрытия цикла декалина является образование широкого спектра продуктов (более 100) состава C₁–C₁₀. Во многих случаях делается лишь групповой анализ продуктов, так как практически невозможно идентифицировать все возможные изомеры, имея в виду, что в смеси могут присутствовать и цис-, транс-(эндо-, экзо-) изомеры.

Конверсия декалина в продукты частичного (один цикл) или полного раскрытия (оба цикла) изучена в меньшей степени. В [65–67] детально исследована кинетика гидрогенолиза декалина на из-

вестных катализаторах при 300—500 °С и повышенных давлениях, например, на Pt-формах цеолитов и мезопористых силикатов типа MCM-41, впрочем, использование платины в качестве активного металла и применение MCM-41 в качестве носителя не идеальны для реакции раскрытия циклов. Основной вывод, сделанный в этих работах, связан с установленным эффектом кислотности носителя на селективности разных стадий процесса. Состояние платины изучали методом РФЭС и ИК спектроскопии по сдвигам частоты адсорбированного СО, кислотность катализаторов контролировали по спектрам адсорбированного пиридина. Важный вывод — свойства наночастиц платины изменяются параллельно с изменением кислотности носителя, а возрастание степени электронодефицитности платины ослабляет силы кислотных центров — согласуется с данными [68—70]. Результатом таких изменений свойств кислотных центров становится подавление вклада реакций крекинга.

Д.Ю. Мурзиным с соавт. было исследовано раскрытие циклов декалина на Pt- и Ir-формах силикаалюмофосфата SAPO-5 (структура цеолита MFI) и широкопористого алюмофосфата VPI-5. Реакцию проводили при 300—350 °С в присутствии водорода. Авторы сделали вывод о необходимости присутствия как Бренстедовых кислотных центров, так и благородного металла для обеих реакций — изомеризации и раскрытия цикла. Тем же коллективом были исследованы Pt-цеолиты BEA, FAU, и MOR. Установлено, что после модифицирования платиной скорости реакций изомеризации и раскрытия декалина по сравнению с исходными H-формами цеолитов увеличиваются в три и пять раз соответственно.

Увеличение давления водорода подавляет побочные процессы, включая коксообразование, и повышает стабильность работы катализатора. Важно, что прямое раскрытие цикла декалина не наблюдается, и все продукты раскрытия (моноциклические и ациклические) образуются в результате последовательных реакций, включающих сначала изомеризацию декалина в производные бицикло[4.3.0]нонана (пергидроиндана) и бицикло[3.3.0]октана, а затем их раскрытие. Катализаторы на основе цеолита H-Y оказались менее стабильны, чем аналогичные системы на основе цеолита Beta; это было объяснено возможностью образования интермедиатов разного размера в полостях цеолитов.

Нами были исследованы каталитические свойства

систем на основе металлов (Pt, Rh, Ir, Ru, Ni), нанесенных на оксидные и цеолитные носители, в конверсии декалина при 300—400 °С и $p \leq 5$ МПа [71]. При изучении конверсии смеси декалина и н-октана на серии Pt—Ni-катализаторов было показано, что раскрытие декалина преобладает над гидрогенолизом н-алканов, что существенно для создания систем, дающих высокие цетановые числа без ущерба для состава дизельного топлива (раскрытие циклов без расщепления ценных линейных алканов). При использовании слоев кислотного (H-цеолит) и металлического (металл на оксиде) компонентов катализаторов получены данные, позволяющие предполагать спilloвер активных интермедиатов в реакционной системе. В тесной механической смеси процесс раскрытия циклов шел с более высокой скоростью, чем при послойном заполнении реактора.

Конверсия дека- и тетралина (как промежуточного продукта гидрирования нафталина) на цеолитах HY и Pt/HY при 300—400 °С изучена в [72]. На исследованных катализаторах шли преимущественно процессы сужения циклов (одного или двух) и раскрытия одного из двух циклов. Обнаружена более высокая активность цис-декалина (и его более высокая селективность в раскрытии цикла) в сравнении с транс-декалином.

Схожие данные получены при исследовании конверсии тетралина на катализаторах Pt(Ir)/USY [73]. Введение иридия в платиновые катализаторы снижает их устойчивость по отношению к соединениям серы. Для конверсии тетралина был использован также широкопористый цеолитный катализатор Pt/ITQ-21 [74]. Приемлемый выход продуктов раскрытия (20 %) был получен при 300 °С.

Конверсия тетралина и отравление катализатора серосодержащими соединениями были изучены также на катализаторе Ni—W/Zr-MCM-41 [75]. Выход продуктов гидрирования составил 42,7 %, а раскрытия циклов — 56,1 % (6,0 МПа, 375 °С). Этот катализатор показал хорошую устойчивость по отношению к соединениям серы (300 ppm дибензотиофена) и сохранял 6 ч активность. Тот же носитель был использован этими авторами для нанесения благородных металлов при конверсии тетралина [76]. Общий выход продуктов раскрытия циклов, гидрогенолиза и крекинга при 302 °С составил 20—40 % на Rh-катализаторе. Те же авторы [77] исследовали катализаторы Pd/Pt на мезопористом силикате Zr-MCM-41 в гидрировании нафталина, однако процесс раскрытия циклов в этих системах практически не шел.

В публикациях сотрудников компании «Еххон» описаны свойства разных катализаторов в раскрытии циклов нафтенов, в том числе декалина при $t \leq 450$ °С и $p \leq$ до 5 МПа [3, 78]. Авторы предполагают, что для селективного раскрытия циклов нафтеновых углеводородов (без побочных реакций гидрогенолиза) необходимо, чтобы только одна эндоциклическая С—С-связь была напряженной: при этом в первичном каталитическом акте сохранится молекулярная масса соединения, и утверждают: в случае катализаторов гидрокрекинга выход алканов с тем же числом атомов углерода, что и в исходном нафтене, чрезвычайно низок из-за вклада реакций деалкилирования алкилнафтенов и вторичного крекинга алканов. В отличие от циклогексановых структур, включая декалины, в алкилциклопентановых соединениях (а также, видимо, бициклононах и бициклооктанах, образующихся из декалина) возможно селективное раскрытие циклов на разных нанесенных металлах.

В алкилциклогексанах скорость реакции раскрытия циклов снижается на один или два порядка, и введение в катализатор кислотной функции, способствующей реакции сужения кольца (ring contraction), облегчает образование продуктов раскрытия. Если кольцо сужается без дополнительного разветвления — образования дополнительных алкильных заместителей, увеличивающих пространственные затруднения, то раскрытие циклов идет существенно легче, чем при сужении с разветвлением (branching ring contraction). Наиболее эффективным среди благородных металлов, нанесенных на кислотные носители, оказался иридий.

Селективное раскрытие декалина на Pt—Ir/Zr-MCM-41 (до 1,5 % металла, Si/Zr = 5) было исследовано в [79]; максимальная конверсия (55 %) достигнута при 400 °С, давлении водорода 5 МПа; однако выход продуктов раскрытия циклов не превышал 15 %. Оптимальный состав активного компонента катализатора — 1,5 % Ir и 0,75 % Pt.

Сравнение биметаллических Ir—Pt и Ni—Mo карбидных катализаторов, нанесенных на цеолиты HY и H-Beta, в конверсии декалина проведено в [80]. Катализаторы на основе цеолита HY продемонстрировали более высокую активность и селективность в раскрытии декалина в сравнении с системами на основе цеолита H-Beta. Самый высокий выход продуктов раскрытия (33,5 %) наблюдался при карбидном катализаторе на цеолите HY.

Для конверсии нафталина в присутствии водорода также были испытаны катализаторы на основе

карбида молибдена [81, 82], которые, как известно, ускоряют такие типично бифункциональные процессы, как гидроизомеризация парафинов и гидрокрекинг. При 300 °С и 3 МПа, Mo₂C даже после обработки в кислороде с целью конверсии карбида в более активный оксикарид оказывается исключительно низкоселективным в раскрытии циклов. После нанесения активной карбидной фазы на цеолит HY возрастают и активность в гидрировании нафталина, и селективность в реакции раскрытия циклической структуры. Наибольший выход продуктов раскрытия — 33 % на цеолите HY (SiO₂:Al₂O₃ = 12), содержащем 7,4 % Mo₂C. Эти величины близки к обычно наблюдаемым для нанесенных металлов.

В конверсии 1-метилнафталина на 1 % Pt/USY [83] максимальный выход продуктов раскрытия циклов 15 % при выходе продуктов состава C₁₁ около 73 % получен при 350 °С (4 МПа, 2 ч⁻¹, H₂/1-MN = 30).

В [84] сообщается о масштабировании раскрытия циклов, включая стадию пилотных испытаний на легкой циклической фракции (LCO — light cycle oil), при атмосферном давлении с использованием индана на 12 разных Pt—Ir-катализаторах. В результате был выбран катализатор 2 % Pt5Ir95/CeO₂, который протестировали в промышленной пилотной установке на смеси тетралин-цетан и затем на гидроочищенной фракции LCO. Те же авторы [85], исследуя конверсию индана на катализаторе 2 % Pt25Ir75/бемит, установили условия, при которых система дает устойчивую активность.

Подобное же исследование проведено с бензином, полученным пиролизом нефти, с использованием в качестве катализатора раскрытия циклов системы Pt/HZSM-5 [86]. Результат работы — детальный кинетический анализ процессов. Однако ввиду сложности процессов в системе с использованием углеводородного топлива, содержавшего примеси потенциальных ядов, а также олефины, ценность такого анализа спорна.

Были исследованы процессы раскрытия циклов и их кинетика с использованием газойля в качестве сырья и Ni—Mo-карбидов, нанесенных на цеолиты HY и H-Beta в качестве катализаторов [87] в сравнении с биметаллической системой Pt—Ir/HY. Установлено, что использование карбидных катализаторов позволяет увеличить на 12 ед. цетановое число газойля (Ni—Mo—C/HY, 325 °С). Предложена кинетическая модель первого порядка и определены энергии активации для процессов дегидрирования, гидрирования и крекинга: 111, 89 и 42 кДж/моль соответственно.

Заключение

Несмотря на кажущуюся простоту процессов раскрытия циклов, схема превращений даже в случае простых молекул (циклогексан, бензол) включает целый ряд подвижных равновесий; конечный состав продукта определяется всем набором характеристик катализатора (наличие и сила кислотных центров, природа и дисперсность металла, а также возможность его заряжения на поверхности носителя) и процесса (температура, давление, отношение субстрат : водород, объемная скорость).

Из литературы и патентов известно несколько каталитических систем, которые представляются перспективными, хотя технология процесса раскрытия циклов еще далека от промышленного внедрения (при том, что реакции раскрытия циклов безусловно входят в ряд процессов, идущих в промышленных установках гидрокрекинга). Наиболее интересны иридиевые и родиевые системы на кислотных носителях (например, цеолитах), которые при $t \approx 300^\circ\text{C}$ и $p = 3\text{--}4$ МПа позволяют достичь выходов продуктов раскрытия не ниже 70 % при селективностях около 80 % (возможны и более высокие селективности при более низких конверсиях). Для этих катализаторов уже установлены оптимальные составы и режимы процесса раскрытия циклов (однако только на модельных субстратах).

Многое еще предстоит сделать для практического использования этих систем. Остаются не до конца выясненными фундаментальные вопросы, связанные с механизмом реакции, природой активных центров (в частности, роли положительно или отрицательно заряженных металлических частиц и эффектом взаимодействия металла с носителем). Требуется дальнейшие исследования, их результаты несомненно ускорят промышленное внедрение процесса раскрытия циклов.

Литература

1. *Tailleux R.G.* // Fuel Proc. Technol. 2006. Vol. 87, № 9. P. 759.
2. *Cusher N.A.* // In: Handbook of Petroleum Refining Processes, McGraw-Hill, New York, 1986.
3. *McVicker G.B., Daage M., Touvelle M.S.* et al. // J. Catal. 2002. Vol. 210. № 1. P. 137.
4. *Vaarkamp M., Dijkstra P., van Grondelle J.* et al. // J. Catal. 1995. Vol. 151. P. 330.
5. *Martens J.A.* // Thesis, Univ. Leuven, 1985.
6. *Lam Y.L., Sinfelt J.H.* // J. Catal. 1976. Vol. 42. P. 319.
7. *Anderson J.B.F., Burch R.* // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1987. Vol. 83. P. 913.
8. *Sinfelt J.H.* // J. Catal. 1973. Vol. 29. P. 308.
9. *Somorjai G.A.* Introduction to Surface Chemistry and Catalysis. New York, Wiley, 1994.
10. *Torok B.* et al. // Catal. Lett. 1995. Vol. 31. P. 421.
11. *Schepers F.J., van Senden J.G., van Broekhoven E.H., Ponc V.J.* // J. Catal. 1985. Vol. 94. P. 400.
12. *Roberti A.* et al. // J. Catal. 1973. Vol. 28. P. 381.
13. *Bolivar C.* et al. // J. Catal. 1976. Vol. 45. P. 179.
14. *Miki Y., Yamadaya S., Oba M.* // J. Catal. 1977. Vol. 49. № 3. P. 278.
15. *Du H., Fairbridge C., Yang H., Ring Z.* // Appl. Catal., A: General. 2005. Vol. 294. № 1. P. 1.
16. *Sachtler W.M.H., Zhang Z.C.* // Adv. Catal. 1993. Vol. 39. P. 129.
17. *Dossi C., Psaro R., Bartsch A.* et al. // J. Catal. 1994. Vol. 145. P. 377.
18. *Ostgard D., Kustov L.M., Poeppelmeier K.R., Sachtler W.M.H.* // J. Catal. 1992. Vol. 133. P. 342.
19. *Paal Z.* // J. Mol. Catal. 1994. Vol. 34. P. 225.
20. *Kubicka H., Okal J.* // Catal. Lett. 1994. Vol. 25. P. 157.
21. *Брагин О.В., Либерман А.Л.* Превращения углеводородов на металлсодержащих катализаторах. М.: Химия, 1981.
22. *Samoila P., Boutzeloit M., Especel C.* et al. // J. Catal. 2010. Vol. 276, № 2. P. 237.
23. *Teschner D., Matusek K., Paál Z.* // J. Catal. 2000. Vol. 192. P. 335.
24. *Zhuang Y., Frennet A.* // Appl. Catal. A: General. 1999. Vol. 177, № 2. P. 205.
25. *Teschner D., Paál Z., Duprez D.* // Catal. Today. 2001. Vol. 65. P. 185.
26. *Brandenberger S.G., Callender W.L., Meerbott W.K.* // J. Catal. 1976. Vol. 42. P. 282.
27. *Samoila P., Boutzeloit M., Especel C.* et al. // Appl. Catal., A: General. 2009. Vol. 369, № 1-2. P. 104.
28. *Galperin L.B., Bricker J.C., Holmgren J.R.* // Appl. Catal., A: General. 2003. Vol. 239, № 1-2. P. 297.
29. *Brower D.* et al. // Rec. Trav. Chim. Pays-Bas. 1970. Vol. 89. P. 211.
30. *Onyestyak G., Pal-Borbely G., Beyer H.K.* // Appl. Catal., A: General. 2002. Vol. 229, № 1-2. P. 65.
31. *Kubicka H.* // J. Catal. 1968. Vol. 12. P. 223.
32. Ger. Offen 2.127.624, 1971; Chem. Abstr., 1972, 76, 50630.
33. *Kustov L.M., Vasina T.V., Masloboishchikova O.V.* et al. // Stud. Surf. Sci. Catal. 2000. Vol. 130A. P. 227.
34. *Masloboishchikova O.V., Vasina T.V., Khelkovskaya-Sergeeva E.G.* et al. // Izv. Akad. Nauk, Ser. Khim. 2002. Vol. 51. P. 237 [Russ. Chem. Bull., Int. Ed. 2002. Vol. 51. P. 249].
35. *Okuhara J., Kyomasu A., Misono M.* // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1991. Vol. 87. P. 1801.

36. Bond G.C., Hooper A.D. // Appl. Catal. A: General. 2000. Vol. 191. P. 69.
37. Guczi L. // Stud. Surf. Sci. Catal. 1988. Vol. 38. P. 85.
38. Hamada H. // Appl. Catal. A: General. 1986. Vol. 27. P. 265.
39. Chakrabarty D.K., Chandavar K., Rao K.M., Sundararaman N. // Appl. Catal. A: General. 1986. Vol. 28. P. 69.
40. Diaz G., Garin F., Maire G. et al. // Appl. Catal. A: General. 1995. Vol. 124. P. 33.
41. Diaz G., Esteban P., Guczi L. et al. // Stud. Surf. Sci. Catal. 1989. Vol. 48. P. 363.
42. Garin F., Hilaire L., Maire G. // Stud. Surf. Sci. Catal. 1986. Vol. 27. P. 145.
43. Alerasool S., Gonzalez R.D. // J. Catal. 1990. Vol. 124. P. 204.
44. Pat. 875,286 (Euro) / L.M.Kustov, T.V. Vasina, O.V. Masloboishchikova, P. Zeuthen, 1998.
45. Vasina T.V., Masloboishchikova O.V., Khelkovskaya-Sergeeva E.G. et al. // Stud. Surf. Sci. Catal. 2001. Vol. 135. P. 159.
46. Lecarpentier S., van Gestel J., Thomas K. et al. // J. Catal. 2008. Vol. 254, № 1. P. 49.
47. Do P.T., Alvarez W.E., Resasco D.E. // J. Catal. 2006. Vol. 238. № 2. P. 477.
48. Santikunaporn M., Alvarez W.E., Resasco D.E. // Appl. Catal., A: General. 2007. Vol. 325, № 1. P. 175.
49. Gonzalez-Cortes S.L., Dorkjampa S., Do P.T. et al. // Chem. Eng. J. 2008. Vol. 139, № 1. P. 147.
50. Dorkjampa S., Rirksomboon T., Phuong D.T.M., Resasco D.E. // J. Mol. Catal., A: Chemical. 2007. Vol. 274, № 1-2. P. 231.
51. Mao W., Ma H., Wang B. // J. Hazard. Mater. 2010. Vol. 176. No. 1-3. P. 361.
52. Pat. 5,382,730 (USA). Combined paraffin isomerization/ring opening process / L.L. Breckenridge, K.L. Del Possi, A. Huss et al., 1995.
53. Pat. 5,382,731 (USA). Combined paraffin isomerization/ring opening process. C.D. Chang, R.D. Bastian, S. Han et al., 1995.
54. Иванов А.В. Твердые суперкислоты на основе соединений элементов IV–VI групп и их каталитические свойства в изомеризации алифатических углеводородов. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. ИОХ РАН. 1997.
55. Shimizu K., Sunagawa T., Vera C.R., Ukegawa K. // Appl. Catal., A: General. 2001. Vol. 206. P. 79.
56. Cunha D. S., Cruz G. M. // Appl. Catal., A: General. 2002. Vol. 236. P. 55.
57. Lin S.D., Vannice M.A. // J. Catal. 1993. Vol. 143. P. 539.
58. Lietz G., Volter J. // J. Catal. 1976. Vol. 45. P. 121.
59. Grenoble D.C. // J. Catal. 1979. Vol. 56. P. 32.
60. Duprez D., Miloudi A., Delahay G., Maurel R. // J. Catal. 1984. Vol. 90. P. 292.
61. Можайко В.Н., Рабинович Г.Л., Маслянский Г.Н., Ердякова Л.П. // Нефтехимия. 1975. Т. 15, № 1. С. 95.
62. Boitiaux J.P., Cosyns J., Joesoef A.K. // Appl. Catal. A: General. 1982. Vol. 3. P. 89.
63. Fu J. et al. // Chem. J. Chin. Univ.-chin. 1995. Vol. 16. P. 461.
64. Li W., Wang Z., Zhang M., Tao K. // Catal. Commun. 2005. Vol. 6, № 10. P. 656.
65. Kubicka D., Kumar N., Maki-Arvela P. et al. // J. Catal. 2004. Vol. 222, № 1. P. 65.
66. Kubicka D., Salmi T., Tiitta M., Murzin D.Yu. // Fuel. 2009. Vol. 88, № 2. P. 366.
67. Kubicka D., Kumar N., Maki-Arvela P. et al. // J. Catal. 2004. Vol. 227, № 2. P. 313.
68. Kustov L.M., Stakheev A.Yu. // Proc. North American Catal. Society Meeting. Toronto. 2001. P. 185.
69. Kustov L.M. // Proc. 14th Zeolite Conf. Capetown. 2004. P. 399.
70. Kustov L.M. // Appl. Catal., A: General. 1999. Vol. 188. P. 3.
71. Kustov L.M., Stakheev A.Yu., Vasina T.V. et al. // Stud. Surf. Sci. Catal. 2001. Vol. 138. P. 307.
72. Santikunaporn M., Herrera J.E., Jongpatiwut S. et al. // J. Catal. 2004. Vol. 228, № 1. P. 100.
73. Arribas M.A., Concepcion P., Martinez A. // Appl. Catal., A: General. 2004. Vol. 267, № 1-2. P. 111.
74. Arribas M.A., Corma A., Diaz-Cabanas M.J., Martinez A. // Appl. Catal., A: General. 2004. Vol. 273, № 1-2. P. 277.
75. Eliche-Quesada D., Merida-Robles J., Maireles-Torres P. et al. // J. Catal. 2003. Vol. 220, № 2. P. 457.
76. Rodriguez-Castellon E., Merida-Robles J., Diaz L. et al. // Appl. Catal., A: General. 2004. Vol. 260, № 1. P. 9.
77. Albertazzi S., Rodriguez-Castellon E., Livi M. et al. // J. Catal. 2004. Vol. 228, № 1. P. 218.
78. Daage M., Mc Vicker G.B., Touvelle M.S. et al. // Stud. Surf. Sci. Catal. 2001. Vol. 135. P. 159.
79. Chandra Mouli K., Sundaramurthy V., Dalai A.K., Ring Z. // Appl. Catal., A: General. 2007. Vol. 321, № 1. P. 17.
80. Chandra Mouli K., Sundaramurthy V., Dalai A.K. // J. Mol. Catal., A: Chemical. 2009. Vol. 304, № 1-2. P. 77.
81. Ardakani S.J., Liu X., Smith K.J. // Appl. Catal., A: General. 2007. Vol. 324, № 17. P. 9.
82. Liu X., Smith K.J. // Appl. Catal., A: General. 2008. Vol. 335, № 2. P. 230.
83. Arribas M.A., Martinez A. // Appl. Catal., A: General. 2002. Vol. 230, № 1-2. P. 203.
84. Nylen U., Sassu L., Melis S. et al. // Appl. Catal., A: General. 2006. Vol. 299. P. 1.
85. Nylen U., Frontela Delgado J., Jaras S., Boutonnet M. // Appl. Catal., A: General. 2004. Vol. 262, № 2. P. 189.
86. Castano P., Gutierrez A., Villanueva I. et al. // Catal. Today. 2009. Vol. 143, № 1-2. P. 115.
87. Chandra Mouli K., Dalai A.K. // Appl. Catal., A: General. 2009. Vol. 364, № 1-2. P. 80.