

УДК 665.656.6

## Каталитическая ароматизация низших алканов

А. А. Дергачев, А. Л. Лapidус

*АЛЕКСАНДР АЛЕКСАНДРОВИЧ ДЕРГАЧЕВ — доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Института органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН (ИОХ РАН). Область научных интересов: катализ на цеолитах, нефтехимия, газохимия.*

*АЛЬБЕРТ ЛЬВОВИЧ ЛАПИДУС — член-корреспондент РАН, заведующий лабораторией ИОХ РАН, заведующий кафедрой газохимии РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина. Область научных интересов: катализ, угле-, нефте-, газохимия.*

119991 Москва, Ленинский пр., 47, ИОХ им. Н. Д. Зелинского РАН, тел. (495)137-70-98,  
E-mail [dergach42@mail.ru](mailto:dergach42@mail.ru)

Ароматические углеводороды (АрУ) — важные исходные продукты в промышленности основного органического синтеза. На их основе получают пластмассы, синтетические волокна, смолы, каучуки различного назначения, красители, поверхностно-активные вещества, фармацевтические и сельскохозяйственные препараты. Наибольшее применение получили легкие арены — бензол, толуол и ксилолы. В 2007 г. в России планировалось произвести около 1250 тыс. т бензола, 330 тыс. т толуола и 550 тыс. т ксилолов [1].

В настоящее время производство АрУ базируется на переработке жидких углеводородов нефти в процессах каталитического риформинга и пиролиза. Изменение сырьевой базы нефтехимических комплексов России привело к значительному дефициту этих углеводородов [2]. В связи с этим весьма актуальна проблема замены нефти в процессах получения аренов на альтернативные источники сырья. Это в первую очередь природный газ, попутные нефтяные и нефтезаводские газы, в состав которых входят парафины  $C_2—C_5$  и широкая фракция легких углеводородов (ШФЛУ) [3].

Разработка и ввод в эксплуатацию новых газовых и газоконденсатных месторождений сопряжены с проблемой рационального использования фракции низкомолекулярных парафинов, сопутствующей метану. С учетом масштабов добычи природного газа (более 2,5 трлн.  $m^3$ /год в мире; 500—550 млрд.  $m^3$ /год в России), легкие алканы безусловно следует считать важным потенциальным источником сырья для химической промышленности [4]. Однако до настоящего времени основная часть углеводородных газов используется в качестве технологического или бытового топлива и в больших количествах сжигается на факелах. Так, согласно оценкам многочисленных отечественных и зарубежных аналитиков [4, 5], в начале XXI века на факелах ежегодно сжигается около 4% добываемого природного газа ( $\cong 100$  млрд.  $m^3$ ). Помимо этого велики масштабы

потерь попутного нефтяного газа, содержащего до 40% парафинов  $C_2—C_5$ , и олефинсодержащих газов нефтепереработки. Очевидно, что оптимальное решение указанных проблем должно включать комплексную переработку всех углеводородных компонентов природного и попутных газов, а также отходящих газов нефтехимических производств на основе создания малоотходных и экологически приемлемых промышленных способов получения химических продуктов из низкомолекулярных парафинов. При этом основное место должно принадлежать каталитическим процессам.

Особый интерес представляет одностадийный каталитический синтез АрУ из газообразных парафинов и олефинов [6—9] (см. схему). Его практическая реализация создаст предпосылки как для существенной экономии постоянно дорожающей нефти и увеличения производства ароматических соединений, так и для эффективного использования сравнительно дешевых газообразных углеводородов в качестве сырья для получения ценных химических веществ различного назначения.

### Ароматизация алканов $C_2—C_4$ на цеолитах семейства пентасила

В табл. 1 приведены термодинамические характеристики реакций дегидроциклоолигомеризации (ароматизации) алканов  $C_2—C_4$ . Термодинамическая вероятность протекания ароматизации низших алканов высока при температурах выше 400 °С для бутанов, >500 °С для пропана и >600 °С для этана.

Исследования каталитических превращений низкомолекулярных алифатических углеводородов уже давно ведутся во многих научных центрах в России и за рубежом [11—17]. Особенно интенсивно они стали развиваться после разработки методов синтеза высококремнеземных цеолитов семейства пентасила. Это цеолиты ZSM-5, ZSM-11 и их отечественные аналоги — цеолиты марок ЦВК, ЦВМ, ЦВН и другие [6]. Пентасилы имеют

Термодинамические характеристики реакций ароматизации низкомолекулярных алканов [10]

Реакция	$\Delta H^{\circ}$ , кДж/моль при 800 К	$\Delta G^{\circ}$ , кДж/моль при 800 К	$K_p^{\circ}$		
			700 К	800 К	900 К
$3C_2H_6 \rightarrow C_6H_6 + 6H_2$	372,93	21,37	$1,44 \cdot 10^{-5}$	$4,02 \cdot 10^{-2}$	21,25
$2C_3H_8 \rightarrow C_6H_6 + 5H_2$	316,85	-33,72	0,185	$1,59 \cdot 10^2$	$3,23 \cdot 10^4$
$2C_4H_{10} \rightarrow C_6H_4(CH_3)_2 + 5H_2$	293,84	-54,93	7,326	$3,86 \cdot 10^3$	$5,39 \cdot 10^5$

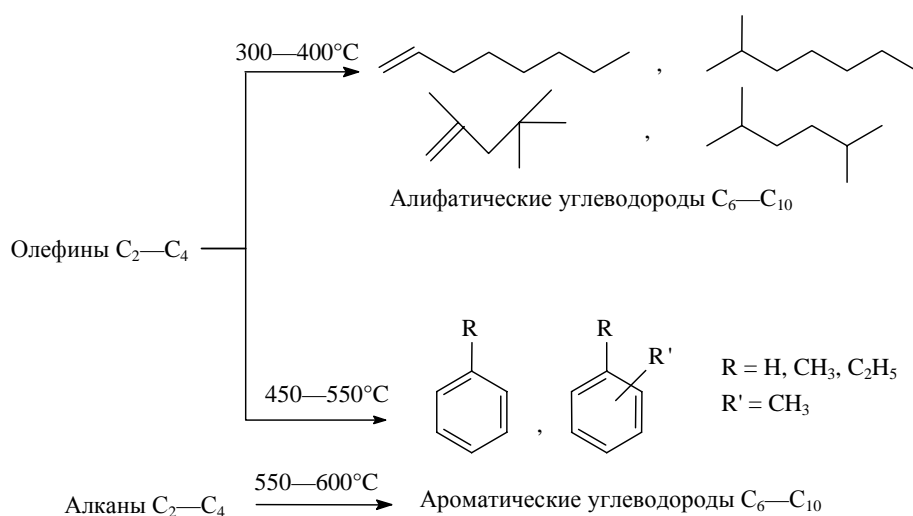


Схема превращений олефинов и алканов  $C_2-C_4$  на пентасилах

необычную структуру. Основу их каркаса составляют пятичленные кольца, образованные преимущественно кремний-кислородными тетраэдрами. Величина атомного отношения кремния и алюминия в пентасилах варьируется от 15 до нескольких сот [18]. Своеобразие синтеза пентасилов состоит в том, что гидротермальную кристаллизацию алюмокремнегеля проводят в присутствии различных органических соединений (темплатов). В ходе синтеза пентасилов по мере роста кристаллов молекулы органических темплатов внедряются в твердую фазу и обеспечивают стабилизацию цеолитной структуры. Пористая структура пентасила ZSM-5 включает как прямые (0,54×0,56 нм), так и синусоидальные (0,51×0,55 нм) каналы.

Одной из важнейших особенностей каталитического действия пентасилов является их способность к превращению низкомолекулярных углеводородов в более высокомолекулярные соединения. На схеме показано, какие продукты можно получить из газообразных углеводородов на пентасилах. Из олефинов  $C_2-C_4$  в зависимости от условий проведения реакции можно получить либо смесь алифатических углеводородов бензиновой фракции  $C_6-C_{10}$  (в основном изопарафинов), либо концентрат АрУ, главным образом бензол, толуол и

ксилолы. Газообразные парафины при температурах выше  $500^{\circ}C$  подвергаются ароматизации и крекингу.

Своеобразие каталитических свойств пентасилов заключается в том, что они после декатионирования, то есть в водородной форме, даже без добавления каких-либо промоторов, катализируют ароматизацию низших алканов с селективностью до 30%. Для увеличения селективности ароматизации ( $S_{АрУ}$ ) весьма эффективно химическое и термическое модифицирование пентасилов. Химическое модифицирование предусматривает введение в цеолитную матрицу ионов металлов (в том числе изоморфное замещение атомов Al в каркасе), а термическое — высокотемпературную

обработку декатионированных и металлосодержащих пентасилов воздухом, водородом или водяным паром, что дает возможность регулировать соотношение протонных и апротонных кислотных центров на поверхности и селективность превращения исходных алканов по различным направлениям [12, 16].

Глубина и селективность превращения низших алканов на модифицированных пентасилах зависят от многих факторов. Помимо состава каркаса цеолита и условий проведения реакции важное значение имеют природа элемента-модификатора и его концентрация, способ введения промотора и локализация ионов и кластеров металлов в определенных элементах структуры цеолита, а также условия предварительной обработки катализаторов [19]. К основным способам приготовления модифицированных пентасилов относятся ионный обмен, пропитка растворами соответствующих солей и изоморфное замещение каркасных атомов алюминия с получением ферросиликатов, боросиликатов, галлосиликатов и галлоалюмосиликатов со структурой пентасила [20].

В качестве модифицирующих добавок применяли различные металлы. В результате проведенного скрининга потенциальных промоторов ароматизации (Cu,

Таблица 2

Ароматизация этана на Zn-содержащих пентасилах с различным модулем ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ )  
 $[\text{Zn}]=5\%$  (масс.),  $600\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $V = 450\text{ ч}^{-1}$

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , мол.	$K_{\text{C}_2\text{H}_6}$ , %	$B_{\text{АрУ}}$ , %	$S_{\text{АрУ}}$ , %	$B_{\text{C}_2\text{H}_4}$ , %	$S_{\text{C}_2\text{H}_4}$ , %	$B_{\text{C}_2\text{H}_2}$ , %	$S_{\text{C}_2\text{H}_2}$ , %
Пропитка							
30	51,5	23,7	46,0	17,5	39,2	4,2	7,0
56	51,3	24,0	46,8	19,4	37,8	4,8	9,4
90	57,2	26,1	45,6	23,1	40,4	3,5	6,1
220	38,1	17,7	46,5	12,9	33,9	4,6	12,1
230	32,8	16,8	51,2	7,6	23,2	6,0	18,3
Твердофазное модифицирование							
30	58,2	24,2	41,6	26,6	45,7	3,8	6,5
56	46,5	22,9	48,9	15,6	33,5	5,6	9,5
90	51,5	24,6	47,8	19,8	38,4	3,5	6,8
220	44,7	20,7	46,3	16,2	36,2	5,0	11,2
230	38,7	18,4	47,5	11,8	30,5	5,6	14,5

Zn, Cd, редкоземельных элементов, Al, Ga, In, Sn, V, Cr, Mo, Co, Ni, Fe, Pt) установлено, что наибольший положительный эффект дает модифицирование пентасилов цинком, галлием и платиной [12, 16, 20].

Варьирование условий проведения реакции (температуры, времени контакта, парциального давления реагентов) позволило определить оптимальные параметры ароматизации в присутствии этих каталитических систем: превращение этана и пропана становится заметным при более высоких температурах ( $\geq 500\text{ }^\circ\text{C}$ ), чем ароматизация бутанов ( $350\text{—}450\text{ }^\circ\text{C}$ ). Ниже приведены примеры, иллюстрирующие влияние некоторых из указанных выше факторов на каталитические свойства модифицированных пентасилов.

#### Zn-пентасилы

В результате изучения закономерностей ароматизации низших алканов на пентасилах, модифицированных цинком, было установлено, что оптимальная концентрация промотора при ароматизации этана  $\approx 5,0\%$  (масс.) [21], а для пропана и бутанов —  $1,5\text{—}2,0\%$  (масс.) [12, 20]. Перспективен способ получения цеолитных катализаторов, содержащих металлы, основанный на твердофазном взаимодействии оксидов или солей переходных элементов с цеолитной матрицей в различных условиях. При этом протекают топохимические процессы [21—24]. Метод позволяет в ряде случаев стабилизировать изолированные катионы в каналах и полостях цеолитов и получать металлсодержащие цеолитные катализаторы в одну стадию без применения растворителей.

В табл. 2 приведены показатели ароматизации этана на пентасилах с различным модулем (мольное соотношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ), модифицированных цинком. Очевидно, что по основным показателям (конверсии этана

( $K$ ), выходу ароматических углеводородов ( $B$ ) и селективности ( $S$ )) катализаторы, приготовленные методами пропитки и твердофазного модифицирования, очень близки. Это означает, что оба метода приводят к формированию в структуре цеолита примерно одинакового количества активных центров близкой природы, осуществляющих активацию молекул этана и их дальнейшие превращения в ароматические углеводороды.

При оценке селективности ароматизации этана на цинксодержащих образцах с различным модулем необходимо учитывать тот факт, что сравнение проводилось при различных значениях конверсии этана. На рис. 1 представлена зависимость выхода ароматики от степени превращения этана. Как видно из рисунка, выход ароматических углеводородов линейно связан с конверсией этана, причем все точки для катализаторов разного состава, лежат на прямой, выходящей из начала координат. Это означает, что в пределах точности измерений селективность по ароматическим углеводородам не зависит от модуля цеолита при варьировании  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  от 30 до 230. Такой же вывод следует из результатов, полученных при ароматизации пропана на Zn-пентасилах с различным составом каркаса [25]. По наклону прямых на графике в координатах  $B_{\text{АрУ}} = f(K)$  вычислены усредненные значения селективности образования АрУ и газообразных продуктов реакции (табл. 3). Отметим в первую очередь, что  $S_{\text{АрУ}}$  при превращении этана (47,0%) и пропана (44,2%) различаются незначительно.

Что касается селективности образования газообразных продуктов, то здесь видны существенные различия. Так, для пропана значительно меньше средняя величина  $S_{\text{C}_2\text{H}_4}$ , чем при ароматизации этана (19,5 и 34,0% соответственно). Обратная картина наблюдается для углеводородов  $\text{C}_2$ .

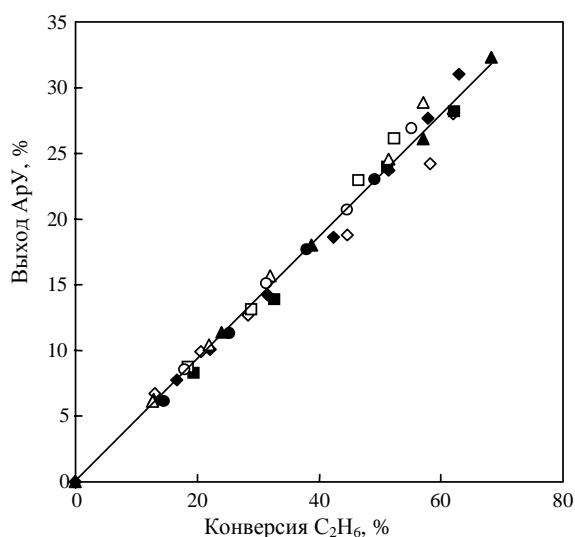


Рис. 1. Зависимость выхода ароматических углеводородов от конверсии этана на Zn-пентасилах с различным модулем:

светлые значки — катализаторы приготовлены методом твердофазного модифицирования; темные значки — методом пропитки.

◇ — Zn + HЦВМ(30); □ — Zn + HZSM-5 (56); Δ — Zn + HZSM-5 (90); ○ — Zn + HZSM-5 (220)

Таблица 3

Селективность превращения этана и пропана на Zn-содержащих пентасилах

Исходный углеводород	$S_{ApУ}$ , %	$S_{CH_4}$ , %	$S_{\Sigma C_2}$ , %	$S_{ApУ}/S_{CH_4}$	$S_{ApУ}/S_{\Sigma C_2}$
Этан	47,9	37,1	12,5*	1,27	3,76
Пропан	44,2	19,5	30,9	2,27	1,43

\* Селективность образования  $C_2H_4$

При превращении этана средняя величина селективности образования этилена не превышает 12,5%, а в продуктах превращения пропана содержится довольно много углеводородов  $C_2$  ( $S_{\Sigma C_2}=30,9\%$  при  $[C_2H_6]/[C_2H_4] > 10-15$ ). По-видимому, в более мягких условиях образующийся этан не вступает в реакцию и накапливается в продуктах. Существенно, что ароматизация этана и пропана с высоким выходом протекает на Zn-пентасилах с высоким модулем.

### Ga-пентасилы

Каталитические свойства пентасилов, содержащих различное количество галлия, в превращениях алканов  $C_2-C_4$  подробно исследованы в работах [11, 12, 14, 16, 20, 26]. Введение даже 0,5% галлия заметно ускоряет реакцию ароматизации этана и пропана и повышает выход ароматических углеводородов в 1,3—1,5 раза по сравнению цеолитом в H-форме [12, 14]. Активность пентасилов, модифицированных галлием, существенно зависит от состава каркаса исходного цеолита [8, 14, 20]. Активные и селективные катализаторы получены лишь при введении галлия в пентасил с низким модулем ( $SiO_2/Al_2O_3 = 40$ ), для которого величины  $S_{ApУ}$  для изобутана и пропана равны соответственно 60 и 50%. При использовании носителя с малым содержанием алюминия ( $SiO_2/Al_2O_3 = 280$ ) величина  $S_{ApУ}$  снизилась в 1,5 раза [19, 20]. Такая закономерность характерна только для Ga-пентасилов. Как отмечалось выше, на Zn-пентасилах с разным составом каркаса ароматизация этана и пропана протекала с одинаковой селективностью [21, 25]. Вероятно, для формирования высокоактивных ароматизирующих центров Ga-пентасилов необходимо сочетание большого числа сильных протонных кислотных центров носителя и атомов галлия.

Этот вывод подтверждается результатами изучения ароматизации этана на Ga- и Ga-Pt-пентасилах [27—30]. Для выяснения зависимости активности пентасилов от концентрации галлия были проведены эксперименты по

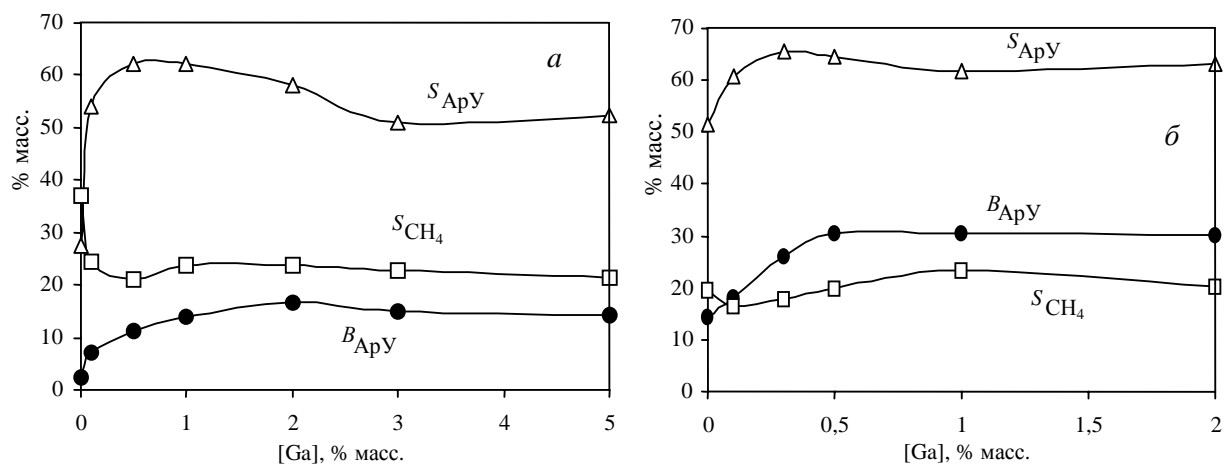


Рис. 2. Зависимость показателей ароматизации этана от концентрации галлия в катализаторах Ga/H-ZSM-5 (а) и Ga-0,3%Pt/H-ZSM-5 (б):

$SiO_2/Al_2O_3 = 30$ ; 600 °C;  $V=450$  ч<sup>-1</sup>

Таблица 4

Ароматизация этана на Pt-Ga-пентасилах с различным отношением SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}, V = 450\text{ ч}^{-1}$

SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , мол.	[M], % масс.		K <sub>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub></sub> , %	W <sub>АрУ</sub> , %	S <sub>АрУ</sub> , %	S <sub>СН<sub>4</sub></sub> , %	S <sub>С<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub> , %	S <sub>С<sub>3</sub>-С<sub>4</sub></sub> , %
	Ga	Pt						
30	0,5	0,3	47,1	30,3	64,3	19,5	7,0	—
56	0,5	0,3	39,9	24,0	60,2	23,3	6,5	—
90	0,5	0,3	27,2	14,8	54,5	11,1	19,5	4,1
30	2,0	0,3	47,6	30,1	63,2	20,1	7,8	—
56	2,0	0,3	24,7	12,7	51,4	7,7	21,5	8,9
90	2,0	0,3	17,0	4,2	24,8	3,5	53,9	7,6

ароматизации этана в присутствии образцов H-ZSM-5 с модулем 30, модифицированных 0,1—5,0% Ga (рис. 2а) и Ga-Pt-пентасилов (рис. 2б). Наибольший выход ароматики (16,7%) получен на образце 2,0%Ga/H-ZSM-5, а самая высокая селективность S<sub>АрУ</sub>~62% — на катализаторах, содержащих 0,5 и 1,0% Ga.

Сопоставление активности катализаторов с различным соотношением галлия и платины показало, что в результате введения в Pt-содержащий пентасил даже 0,1% галлия выход ароматики заметно увеличился (рис. 2б). При этом конверсия этана повысилась в ~1,5 раза, а селективность не изменилась. На образцах, содержащих 0,5—2,0% Ga, выход ароматических углеводородов составил ~30% при селективности 62—64%.

Влияние модуля пентасилов на ароматизацию этана было исследовано на биметаллических катализаторах (табл. 4). Полученные результаты показали, что по мере увеличения отношения SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> активность и селективность Ga-Pt-систем заметно снизилась. Так, на образцах (0,5%Ga-0,3%Pt)/H-ZSM-5 выход ароматики уменьшился вдвое с 30,3% (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=30) до ~15% (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=90). Наибольшие изменения наблюдались на образцах (2,0%Ga-0,3%Pt)/пентасил: на катализаторе с SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=56 лишь 12,7% от пропущенного этана превратилось в ароматические продукты с селективностью 51,4%. При этом конверсия этана уменьшилась вдвое. На образце (2,0%Ga-0,3%Pt)/H-ZSM-5 с модулем 90 основным направлением превращения этана в выбранных условиях было его дегидрирование при селек-

тивности S<sub>С<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub>=53,9%. Приведенные в табл. 5 результаты расчета констант скоростей суммарного превращения (k) и начальных скоростей накопления ароматических углеводородов (W<sub>АрУ</sub>) свидетельствуют о взаимном влиянии Ga и Pt на каталитические свойства цеолитных систем. При совместном введении Ga и Pt в пентасилы наблюдается синергизм каталитического действия, что проявляется в значительном увеличении выхода ароматических углеводородов и селективности их образования.

**Активные центры модифицированных пентасилов**

Очевидно, что каталитические свойства модифицированных пентасилов непосредственно связаны с их кислотными свойствами. В первую очередь это относится к силе и стабильности кислотных центров и, что особенно существенно, к локализации активных центров в структуре цеолитов и их возможной эволюции при воздействии реакционной среды и различных термообработок [6].

Соотношение концентраций брэнстедовских (Б) и льюисовских (Л) кислотных центров зависит от структуры цеолитов, состава каркаса, термической стабильности гидроксильного покрова и химической природы модификаторов [20].

ИК-спектроскопические исследования адсорбции различных молекул-зондов позволили выявить специфику кислотных свойств пентасилов и получить детальную информацию о распределении кислотных центров в структуре. Спектральные исследования цеолитов в работах [20, 31—35] показали, что в результате модифицирования пентасилов никелем, кобальтом, цинком, или галлием формируются новые апротонные кислотные центры, которые адсорбируют пиридин значительно прочнее, чем льюисовские центры исходного цеолита, представляющие собой катионы Al<sup>3+</sup>. Сила этих центров зависит от природы введенного катиона, а их стабильность определяется возможностью изменения заряда катиона под действием восстановительной среды. Если катион способен восстанавливаться (как, например, Ni<sup>2+</sup>), то после обработки водородом апротонный катионный центр исчезает. Для трудно восстанавливаемых катионов (Zn<sup>2+</sup>) такое воздействие не приводит к каким-

Таблица 5

**Результаты расчета k и W<sub>АрУ</sub> на модифицированных галлием и платиной пентасилах H-ZSM с модулем 30.**

$T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$

Катализатор	$k \cdot 10^2, \text{ с}^{-1}$	$W_{\text{АрУ}} \cdot 10^4, \text{ моль/(сг)}$
2%Ga/H-ZSM	6,0	1,5
0,3%Pt/H-ZSM	6,0	1,3
2%Ga-0,3%Pt/H-ZSM	13,4	4,4

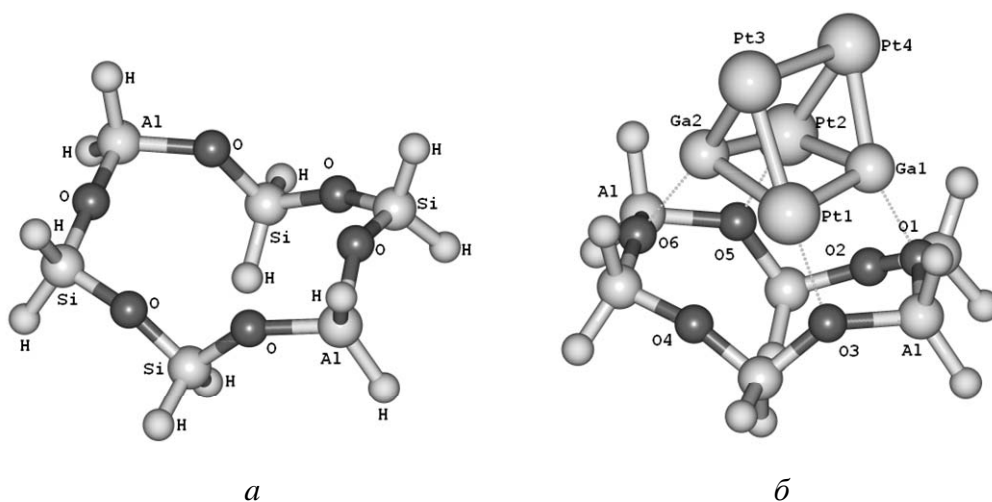


Рис. 3. Кластеры, моделирующие фрагмент каркаса цеолита H-ZSM-5 (а), и активный центр катализатора Ga-Pt/H-ZSM-5 (б).

либо изменениям спектров и, очевидно, не влияет на структуру и концентрацию льюисовских центров. Более того, в некоторых случаях обработка водородом необходима для формирования сильных апротонных кислотных центров. Это относится к катализаторам, приготовленным механическим смешением цеолитной матрицы с ZnO [21, 24] или Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [36], а также к галлосиликатам и галлоалюмосиликатам со структурой пентасила [11, 20].

Этапы формирования льюисовских центров Ga-пентасилов исследованы методом ИК-спектроскопии в сочетании с методами РФЭС, ЭПР и ЯМР [11, 12, 20, 24, 34, 35].

В состав апротонных галлийсодержащих центров входят внекаркасные атомы Ga, причем механизм их формирования зависит от способа синтеза и модифицирования катализаторов. При приготовлении катализаторов пропиткой цеолитной матрицы раствором Ga(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> основная часть галлия не проникает в каналы, а локализуется преимущественно на внешней поверхности цеолитных кристаллов. Очевидно, это связано с большим радиусом сольватной оболочки катионов Ga<sup>3+</sup> и с электростатическими затруднениями, возникающими при компенсации изолированных отрицательных зарядов решетки поливалентными катионами. После обработки таких катализаторов в восстановительной среде часть галлия мигрирует с внешней поверхности вглубь кристаллов [11, 34, 35].

С помощью рентгенофазового анализа в сочетании с квантово-химическим исследованием были получены новые данные о формировании активных центров Ga- и Ga-Pt-пентасилов [27, 28, 30]. Установлено, что при восстановлении цеолитов выше 500 °C кристаллическая фаза оксида галлия практически полностью исчезает. В этих условиях усиливается процесс перехода галлия в мелкодисперсное состояние, а в пентасилах, содержащих галлий и платину, образуются частицы с повышенным отношением Ga/Pt.

За основу кластера, моделирующего фрагмент каркаса пентасила, было принято расположенное в прямом канале цеолита шестичленное кольцо из 4 атомов Si и 2 атомов Al. Полученный кластер со стехиометрией Al<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>6</sub>H<sub>12</sub>, приведен на рис. 3а. В качестве компенсирующего заряд каркаса решетки была выбрана частица состава Ga<sub>2</sub>Pt<sub>4</sub>. Эта частица была помещена в центр кольца таким образом, чтобы атомы Ga располагались в катионных позициях. Оптимизированная структура кластера Ga<sub>2</sub>Pt<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>6</sub>H<sub>12</sub>, моделирующего активный центр в катализаторе Ga-Pt/H-ZSM-5, приведена на рис. 3б.

Результаты квантово-химических расчетов позволили предположить, что при введении платины в Ga-пентасилы образуются биметаллические частицы, подобные интерметаллидам. По-видимому, ионы галлия располагаются в катионообменных позициях и способствуют стабилизации таких частиц внутри цеолитного каркаса и формированию активных центров дегидрирования алканов, в данном случае этана. Введение платины в Ga-пентасилы приводит к ускорению стадии дегидрирования этана по сравнению с катализатором, модифицированным только галлием, и облегчению десорбции водорода и этилена [36].

### Заключение

Приведенные данные свидетельствуют о высокой активности и селективности металлсодержащих пентасилов в ароматизации низших алканов. Основываясь на рассмотренных результатах, можно считать, что механизм каталитического действия модифицированных пентасилов, полученных различными методами, во многом схож. Все эти катализаторы содержат сильные апротонные кислотные центры, ускоряющие дегидрирование насыщенных молекул — ключевую стадию ароматизации низших алканов. Вместе с тем каждый из катализаторов имеет свои особенности, связанные в первую очередь с локализацией активных центров в структуре

пентасилов, их кислотностью и электронным состоянием элементов-модификаторов. Кроме того, важное значение имеет соотношение числа апротонных и протонных кислотных центров, обусловленное составом каркаса и внекаркасного окружения. Более подробно спектральные исследования физико-химических свойств модифицированных пентасилов изложены в цикле работ В.Б. Казанского с соавторами [37—40].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Малолетнев А.С., Гюльмалиева М.А. Химия тверд. топлива, 2007, №4, с. 57—63.
2. Дуплякин В.К. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2007, т. 51, № 4, с. 11—22.
3. Арутюнов В.С., Лapidус А.Л. Введение в газохимию. М.: Изд-во РГУ нефти и газа им. И.М.Губкина, 2005, 108 с.
4. Брагинский О.Б. Мировая нефтехимическая промышленность. М.: Наука, 2003, 150 с.
5. Linden H.R. Oil & Gas J. 2003, Mar. 10, p. 20—31.
6. Миначев Х.М., Дергачев А.А. Итоги науки и техники. Кинетика. Катализ, 1990, т. 23, с. 3—90.
7. Миначев Х.М., Дергачев А.А. Изв. АН. Сер. химическая, 1993, № 6, с. 1018—1028.
8. Миначев Х.М., Дергачев А.А. Нефтехимия, 1994, т. 34, № 5, с. 387—406.
9. Hagen A., Roessner F. Catal. Rew. Sci. Eng., 2000, v. 42, № 4, p. 403—437.
10. Csicsery S.M. J. Catal., 1970, v. 17, № 1, p. 207—215.
11. Миначев Х.М., Хаджиев С.Н., Дергачев А.А. и др. Докл. АН, 1994, т. 337, № 2, с. 215—218.
12. Миначев Х.М., Дергачев А.А. Изв. АН, Сер. хим., 1998, № 6, с. 1071—1080.
13. Vañares M.A. Catalysis Today, 1999, v. 51, p. 319—348.
14. Fricke R., Kosslick H., Lischke G., Richter M. Chem. Rev., 2000, v. 100, p. 2303—2405.
15. Waku T., Yu S.Y., Iglesia E. Ind. Eng. Chem. Res., 2003, v. 42, p. 3680—3689.
16. Caeiro G., Carvalho R.H., Wang X. e. a. J. Molec. Catal. A: Chemical, 2006, v. 255, p. 131—158.
17. Mediavilla M., Melo L., Diaz Y. e. a. Micropor. Mesopor. Mater., 2007, v. 102, p. 86—94.
18. Corma A. Catal. Lett., 1993, v. 22, p. 33—52.
19. Lapidus A.L., Dergachev A.A. Proc. DGMK-Conference, Munich, Germany, 2004, p. 193—199.
20. Дергачев А.А. Дисс.... докт. хим. наук, М., Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского РАН, 1995, 351 с.
21. Лapidус А.Л., Дергачев А.А., Костина В.А., Мишин И.В. Изв. АН, Сер. хим., 2003, №3, с. 1035—1040.
22. Karge H.G., Beyer H.K. Stud. Surf. Sci. Catal., 1991, v. 69, p. 43—52.
23. Кучеров А.В., Слинкин А.А. Успехи химии, 1992, т. 61, с. 168—184.
24. Миначев Х.М., Харсон М.С., Дергачев А.А. и др. Докл. АН, 1993, т. 333, с. 45—47.
25. Лapidус А.Л., Костина В.А., Дергачев А.А., Силакова А.А. Наука и техника в газовой промышленности, 2008, т. 33, № 1, с. 7—14.
26. Minachev Kh.M., Lapidus A.L., Dergachev A.A. Proc. DGMK-Conference. Gamburg, Germany, 2001, p. 189—194.
27. Лapidус А.Л., Михайлов М.Н., Дергачев А.А., Мишин И.В. Докл. АН, 2006, т. 408, № 6, с. 1—4.
28. Lapidus A.L., Mikhailov M.N., Dergachev A.A. e. a. React. Kinet. Catal. Lett., 2006, v. 87, № 2, p. 249—254.
29. Лapidус А.Л., Дергачев А.А., Костина В.А., Силакова А.А. Нефтехимия, 2008, т. 48, № 2, с. 83—86.
30. Михайлов М.Н., Дергачев А.А., Мишин И.В. и др. Ж. физ. химии, 2008, т. 82, № 4, с. 713—720.
31. Миначев Х.М., Дергачев А.А., Харсон М.С., Бондаренко Т.Н. Докл. АН СССР, 1988, т. 300, № 1, с. 155—158.
32. Кустов Л.М., Жолобенко В.Л., Кондратьев Д.А., Казанский В.Б. Там же, 1988, т. 300, № 2, с. 392—396.
33. Миначев Х.М., Казанский В.Б., Дергачев А.А. и др. Там же, 1989, т. 303, № 2, с. 412—416.
34. Бондаренко Т.Н., Кустов Л.М., Дергачев А.А. и др. Кинетика и катализ, 1990, т. 31, № 4, с. 912—919.
35. Кустов Л.М., Дергачев А.А., Бондаренко Т.Н. и др. Докл. АН СССР, 1990, т. 311, № 1, с. 133—136.
36. Миначев Х.М., Харсон М.С., Дергачев А.А. и др. Изв. АН СССР, Сер. хим., 1990, № 12, с. 2873—2874.
37. Kazansky V.B. J. Catal., 2003, v. 216, p. 192—202.
38. Kazansky V.B., Serykh A.I., Anderson B.G., van Santen R.A. Catal. Lett., 2003, v. 88, № 3-4, p. 211—217.
39. Kazansky V.B., Subbotina I.R., van Santen R.A., Hensen E.J.M. J. Catal., 2004, v. 227, p. 263—269.
40. Kazansky V.B., Pidko E.A. J. Phys. Chem. B, 2005, v. 109, p. 2103—2108.