

УЧРЕЖДЕНИЕ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. Н. Д. ЗЕЛИНСКОГО РАН

На правах рукописи



КОКЛИН АЛЕКСЕЙ ЕВГЕНЬЕВИЧ



КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ *n*-ПАРАФИНОВ
В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

02.00.15 – Катализ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2008

Работа выполнена в лаборатории радиоспектроскопических и оптических методов изучения механизма гетерогенного катализа Учреждения Российской академии наук Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ: доктор химических наук
Богдан Виктор Игнатьевич

ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ: доктор химических наук, профессор
Романовский Борис Васильевич
кандидат химических наук
Синёв Михаил Юрьевич

ВЕДУЩАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ: Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН

Защита диссертации состоится « 24 » декабря 2008 г. в 10 часов на заседании диссертационного совета Д 002.222.02 при Институте органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН по адресу: 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 47, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН.

Автореферат разослан «21» ноября 2008 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 002.222.02
кандидат химических наук

 Елисеев О. Л.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Получение алканов изостроения является актуальной задачей современной нефтехимии. Разветвленные алканы имеют высокие октановые числа и находят широкое применение в качестве компонентов бензина. Основным методом получения изоалканов является каталитическая изомеризация *n*-алканов на бифункциональных катализаторах (платинированный оксид алюминия, промотированный хлором или фтором, металлосодержащие цеолиты). Изомеризацию проводят при температурах 140–350°C и давлениях 20–35 атмосфер. Для подавления дезактивации катализатора в результате образования на поверхности продуктов уплотнения реакцию осуществляют в избытке рециркулирующего водорода: мольное соотношение водород : алкан составляет от 2 до 4.

В настоящее время остро стоит вопрос повышения эффективности и экологической безопасности каталитических процессов. Один из подходов к его решению заключается в применении сверхкритических сред. Физико-химические параметры сверхкритических флюидов имеют промежуточные значения между свойствами жидкости и газа. Сверхкритические флюиды имеют высокую, по сравнению с газами, плотность, растворяющую способность, теплопроводность и характеризуются высокой, по сравнению с жидкостями, скоростью диффузии растворенных веществ. Кроме того, в газофазных условиях катализаторы подвержены процессам дезактивации образующимися продуктами уплотнения. Анализ имеющихся в литературе экспериментальных данных позволяет полагать, что сверхкритические флюиды с высоким сольватирующим эффектом способны растворять продукты уплотнения и удалять их с поверхности катализаторов, увеличивая время жизни гетерогенных контактов. Несмотря на большой интерес исследователей и технологов во всем мире к использованию сверхкритических флюидов, существует незначительное число работ, посвященных изучению гетерогенно-каталитических реакций в сверхкритических условиях без использования дополнительного растворителя (CO_2 , C_2H_6 , C_3H_8 , H_2O и т. д.).

Целью настоящей работы являлось систематическое изучение изомеризации *n*-алканов в сверхкритическом состоянии, когда субстрат выступает одновременно и реагентом, и сверхкритической средой. При этом ставилась задача сравнить поведение оксидных и цеолитных катализаторов изомеризации в сверхкритических условиях и газовой фазе.

Научная новизна и практическая ценность работы. В работе впервые проведено комплексное исследование и установлены основные закономерности изомеризации *n*-алканов в сверхкритическом состоянии. На примере *n*-пентана продемонстрированы преимущества изомеризации *n*-алканов в сверхкритических условиях по сравнению с газовой фазой по активности и стабильности работы твердокислотных катализаторов, а также селективности образования разветвленных изомеров. Выявлена зависимость изомеризирующей активности H-форм цеолитов от силы и доступности кислотных центров. С использованием термогравиметрического анализа показано снижение количества продуктов уплотнения на поверхности катализаторов и изменение их состава при переходе от газофазных к сверхкритическим условиям изомеризации. Продемонстрировано восстановление активности дезактивированного катализатора при переходе из газовой фазы в сверхкритические условия непосредственно в ходе эксперимента. Установлены факторы, влияющие на регенерацию дезактивированных катализаторов в результате обработки сверхкритическими флюидами.

Результаты данной работы могут быть использованы предприятиями топливно-энергетического комплекса для разработки и создания процессов изомеризации легких *n*-алканов в отсутствие водорода. Проведение изомеризации алканов в сверхкритическом состоянии характеризуется высокой стабильностью, производительностью и селективностью и может рассматриваться в качестве перспективных условий данного процесса.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены на следующих конференциях: 1) VII Российская конференция «Механизмы каталитических реакций», 3–8 июля 2006 г., Санкт-Петербург; 2) Всероссийская школа-конференция молодых ученых по нефтехимии, 3–6 октября 2006 г., Звенигород; 3) Европейский конгресс по катализу «Eurocat-VIII», 26–31 августа 2007 г., Турку; 4) IV Международная научно-практическая конференция «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инноваций», 11–13 сентября 2007 г., Казань; 5) V Российская конференция «Проблемы дезактивации катализаторов», 4–9 сентября 2008 г., Туапсе.

Публикации. По теме диссертации опубликованы 3 статьи и 5 тезисов докладов на конференциях.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка литературы.

Во введении описана актуальность темы и сформулированы основные цели исследования. Литературный обзор посвящен вопросам использования сверхкритических флюидов в реакциях гетерогенного катализа, а также суммированы данные по механизму, кинетике и катализаторам изомеризации *n*-алканов в газовой фазе.

В экспериментальной части описаны методики приготовления катализаторов и проведения каталитических и физико-химических исследований.

В третьей главе приведены результаты и обсуждение экспериментов по изомеризации *n*-алканов в сверхкритических условиях на оксидных и цеолитных катализаторах, проведено сравнение полученных результатов изомеризации *n*-пентана в сверхкритических условиях и газовой фазе, проанализированы данные ИК-спектральных исследований кислотных свойств H-форм цеолитов с использованием *n*-пентана в качестве молекулы-зонда, а также результаты термопрограммированной десорбции NH₃ и адсорбции бензола для H-морденитов с различным составом. Обсуждаются результаты по регенерации дезактивированных катализаторов сверхкритическими растворителями.

Работа изложена на 127 страницах печатного текста, содержит 30 рис. и 24 табл. Список литературы включает 149 наименования.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Экспериментальная часть

Твердокислотные системы 15%WO₃/TiO₂ и 20%Н₄[Si(W₃O₁₀)₄]/TiO₂ (далее WO₃/TiO₂ и HSiWO/TiO₂) готовили пропиткой прокаленного диоксида титана водными растворами солей (NH₄)₁₀W₁₂O₄₁ × 5H₂O и Н₄[Si(W₃O₁₀)₄] с последующей обработкой в потоке воздуха при 800 и 350°C соответственно. В качестве носителя для приготовления Pt/Al₂O₃ (1 мас. % Pt) использовали γ-Al₂O₃, а для катализаторов Pt/Al₂O₃-Cl и Pt/Al₂O₃-F – коммерчески доступную окись алюминия, содержащую 3,5 мас. % галогена. Сульфатированный оксид циркония (SZ) получали прокаливанием сульфатированного гидроксида ZrO(OH) × Н₂O (содержание сульфат-аниона 5–6 мас. %) в токе воздуха при 625°C. Также в работе использовали образцы цеолитов: морденит с различным содержанием Si/Al (5; 6,4; 11), бета (Si/Al = 37,5),

ZSM-5 (Si/Al = 50) и Y (Si/Al = 2,5). H-формы цеолитов получали термическим разложением NH_4 -форм при 500°C . Платину наносили методом пропитки по влагеомкости из раствора H_2PtCl_6 в случае оксидных носителей и методом ионного обмена из раствора $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ в случае H-форм цеолитов. Затем Pt-содержащие цеолиты последовательно обрабатывали воздухом и водородом при 500°C . Твердокислотные оксидные системы $0,5\text{Pt}/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ и $0,5\text{Pt}/\text{HSiWO}/\text{TiO}_2$ активировали в потоке воздуха при 500 и 350°C соответственно, а алюмоплатиновые катализаторы – в потоке водорода при 500°C .

Массовое содержание компонентов катализатора на носителе обозначается цифрой без знака процента. Например, катализатор $0,5\text{Pt}/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ содержит 0,5 мас. % Pt.

Каталитические превращения *n*-алканов изучали в широком диапазоне температур ($210\text{--}450^\circ\text{C}$) и давлений (1–190 атм). Эксперименты проводили в проточной установке. Объемная скорость подачи субстрата по жидкости – V_L [$\text{см}^3 / (\text{ч} \times \text{см}^3 \text{ кат.})$] – определенная как отношение скорости подачи реагента в жидком состоянии при 20°C к объему катализатора, составляла $6\text{--}60 \text{ ч}^{-1}$ в сверхкритических условиях и $1\text{--}6 \text{ ч}^{-1}$ в газовой фазе. В сверхкритических условиях изомеризацию проводили в отсутствие водорода и дополнительных растворителей. В газовой фазе соотношение газ-носитель : *n*-алкан = 3 : 1 (об.). Продолжительность экспериментов составляла 4–10 ч. Анализ продуктов реакции осуществляли методом газо-жидкостной хроматографии на хроматографах ЛХМ-80 (набивная колонка с нанесенной фазой 15% полифенилметилсилоксана (ПФМС) на целите С-22) и Varian 3700 (капиллярная колонка OV-101).

Спектральные исследования проводили на Фурье-спектрометре Nicolet Impact 410 с использованием *n*-пентана в качестве молекулы-зонда. ИК-спектры регистрировали с применением приставки диффузного отражения в диапазоне частот $6000\text{--}2000 \text{ см}^{-1}$ с разрешением 4 см^{-1} .

Анализ продуктов уплотнения на поверхности катализаторов после реакции осуществляли методом термогравиметрии*. Измерения проводили в режиме линейного нагрева со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ в интервале температур $25\text{--}700^\circ\text{C}$.

* Автор благодарит к.х.н. Ниссенбаум В. Д. (ИОХ РАН) за помощь в проведении термогравиметрических исследований

Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре ДРОН-2 с использованием CuK_α -излучения и оксида церия (10 мас. %) в качестве внутреннего стандарта*.

Изучение изомеризации *n*-пентана в сверхкритических условиях на оксидных катализаторах

Изомеризация *n*-пентана на катализаторах на основе WO_3/TiO_2 . Твердо-кислотный катализатор WO_3/TiO_2 проявляет незначительную активность в изомеризации *n*-пентана в сверхкритических условиях. Конверсия пентана не превышает 1% при селективности по изопентану ~80% при температуре 300°C. После добавления платины наблюдается резкое увеличение активности катализатора. Начальная конверсия пентана на системе $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{WO}_3/\text{TiO}_2$ (механическая смесь) в ~10 раз выше, чем на непротитированном катализаторе. Более высокая степень превращения пентана достигается на нанесенной системе $0,5\text{Pt}/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$. Селективность по изопентану на протитированных платиной катализаторах составляет более 95%. Работа катализатора в течение длительного времени характеризуется постепенным снижением конверсии.

На серии образцов с различным содержанием платины и оксида вольфрама рассмотрено влияние состава бифункционального катализатора $\text{Pt}/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ на активность в изомеризации сверхкритического *n*-пентана. Обнаружено, что повышение концентрации платины от 0,1 до 0,5% приводит к увеличению конверсии пентана от 10 до 23%. Наблюдаемые тенденции изменения активности катализатора с увеличением процентного содержания платины согласуются с литературными данными по изомеризации легких алканов в газовой фазе на катализаторах $\text{Pt}/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$. Варьирование содержания WO_3 приводит к незначительному изменению скорости дезактивации катализатора. Вне зависимости от состава катализатора $\text{Pt}/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ селективность по изопентану очень высокая (95–98%).

Повышение температуры изомеризации с 240 до 360°C сопровождается ростом конверсии *n*-пентана с 3 до 36%. Давление реакционной среды также оказывает существенное влияние на превращение *n*-пентана. Так, увеличение давления в

* Автор выражает глубокую благодарность д.х.н. Мишину И. В. (ИОХ РАН) за помощь в рентгеноструктурном исследовании цеолитов

интервале 50–130 атм при 300°C характеризуется ростом конверсии от 17 до 36%, при этом стабильность работы катализатора также возрастает. Отметим, что селективность образования изопентана практически не зависит от реакционных условий и составляет более 95%.

Сравнение результатов изомеризации *n*-пентана в сверхкритических условиях и газовой фазе на катализаторе 0,5Pt/WO₃/TiO₂ представлено на рис. 1. В присутствии водорода наблюдается стабильная работа катализатора в течение длительного времени. Превращение *n*-пентана в токе гелия приводит к потере активности катализатора в течение 3 часов. Следует отметить существенное различие в продуктах реакции изомеризации *n*-пентана в газовой фазе и сверхкритических условиях (рис. 1, б). В токе He наблюдается преимущественное образование олефинов C₅, селективность по которым достигает 50%. В газовой фазе в присутствии водорода реакция дегидрирования подавляется, и селективность по целевому продукту изопентану составляет 80%. В тоже время в сверхкритическом состоянии селективность по пентенам не превышает 0,5%. Также максимальное значение конверсии *n*-пентана и селективность по изопентану выше 95% наблюдаются при проведении процесса изомеризации в сверхкритических условиях.

Таким образом, изомеризация *n*-пентана в отсутствие водорода в реакционной смеси предпочтительна в сверхкритических условиях по сравнению с реакцией в газовой фазе в отношении активности, селективности и времени жизни катализатора.

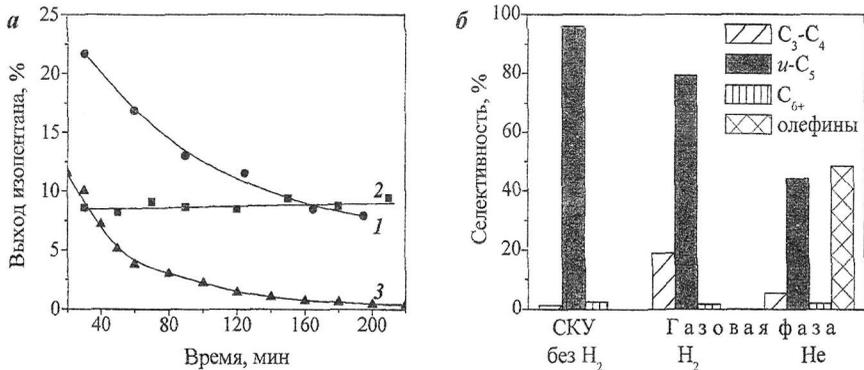


Рис. 1. Выход изопентана (а) и селективность образования продуктов (б) в изомеризации *n*-пентана на 0,5Pt/WO₃/TiO₂ при 300°C в сверхкритических условиях (1) и газовой фазе (2, 3):

а: 1 – 130 атм, $V_L = 6 \text{ ч}^{-1}$; 2 – 1 атм, газ-носитель H₂, $V_L = 6 \text{ ч}^{-1}$;
3 – 1 атм, газ-носитель He, $V_L = 1 \text{ ч}^{-1}$; б: время реакции 60 мин

Изомеризация *n*-пентана на катализаторах на основе нанесенной гетерополи-кислоты (HSiWO/TiO₂). Были исследованы следующие каталитические системы: нанесенная на диоксид титана гетерополиокислота H₄[Si(W₃O₁₀)₄] – HSiWO/TiO₂, промотированный платиной катализатор Pt/HSiWO/TiO₂ и механическая смесь Pt/Al₂O₃ + HSiWO/TiO₂ (табл. 1).

При изомеризации сверхкритического *n*-пентана на гетерополиокислотных катализаторах существенное влияние на каталитические свойства оказывает платина, как нанесенная, так и в виде добавки к HSiWO/TiO₂ платинированной окиси алюминия. Наиболее активным катализатором изомеризации при 260°C и 70 атм является HSiWO/TiO₂. Однако в этих условиях ~40% пентана превращается в углеводороды C₂–C₄ и C₆₊, а селективность по изопентану составляет лишь 60%. Увеличение температуры на 100°C не приводит к значительному росту конверсии и изменению селективности процесса. Введение платины в кислотный катализатор HSiWO/TiO₂ обуславливает увеличение селективности до 80–95%. Следует также отметить, что промотирование платиной HSiWO/TiO₂ оказывает существенное влияние и на стабильность работы катализатора в процессе изомеризации. Так, согласно данным рис. 2, начальная конверсия пентана на HSiWO/TiO₂ составляет 55% и в течение 1 часа снижается до 10% в результате дезактивации. В тоже время Pt-содержащие системы стабильно работают на уровне 30–45% в течение 4–6 часов реакции.

Сравнение изомеризации *n*-пентана в сверхкритических и газофазных условиях проводилось на примере Pt/Al₂O₃ + HSiWO/TiO₂ (рис. 3). При изомеризации *n*-пентана в токе He наблюдается полная дезактивация катализатора в течение

Таблица 1. Результаты изомеризации *n*-пентана на катализаторах на основе HSiWO/TiO₂ в сверхкритических условиях (260–360°C, 70 атм, V_L = 6 ч⁻¹, время реакции 10 мин)

Катализатор	Т, °С	Конверсия, %	Селективность, %		
			C ₂ –C ₄	<i>i</i> -C ₅	C ₆₊
HSiWO/TiO ₂	260	48	21	62	17
	360	55	26	56	18
Pt/Al ₂ O ₃ + HSiWO/TiO ₂	260	18	11	81	8
	360	41	12	80	8
Pt/HSiWO/TiO ₂	260	9	12	80	8
	360	56	4	93	3

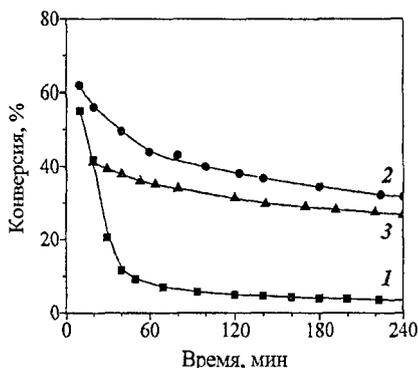


Рис. 2. Изомеризация *n*-пентана на гетерополиокислотных катализаторах при 360°C, 70 атм и $V_L = 6 \text{ ч}^{-1}$:

1 – HSiWO/TiO₂, 2 – 0,5Pt/HSiWO/TiO₂,
3 – Pt/Al₂O₃ + HSiWO/TiO₂

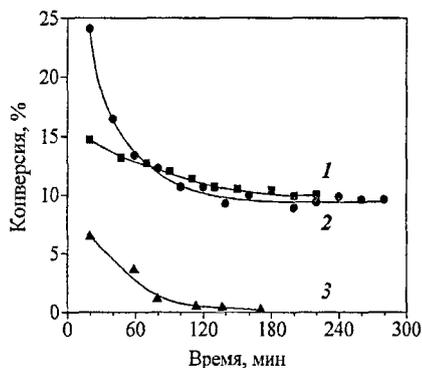


Рис. 3. Сравнение изомеризации *n*-пентана на Pt/Al₂O₃ + HSiWO/TiO₂ в сверхкритических условиях (1) и газовой фазе (2, 3) при 300°C, $V_L = 6 \text{ ч}^{-1}$:
1 – 70 атм, 2 – 1 атм, газ-носитель H₂,
3 – 1 атм, газ-носитель He

2 часов. При этом селективность образования изопентана снижается с 50 до 14%. В продуктах реакции было обнаружено более 1 мас. % олефинов C₄–C₅. Очевидно, что дезактивация катализатора происходит в результате их олигомеризации на кислотных центрах. Проведение реакции в присутствии водорода увеличивает общую конверсию *n*-пентана и существенно повышает стабильность работы катализатора. Селективность по изопентану составляет 85–90%, а концентрация олефинов снижается до 0,05%. В тоже время в сверхкритической среде *n*-пентана активность катализатора стабильна в течение 5 и более часов в отсутствие водорода. При этом селективность образования изопентана достигает 90–95%, что выше, чем при газофазной изомеризации.

Изомеризация *n*-пентана на сульфатированном оксиде циркония (SZ) при 210°C характеризуется высокой первоначальной активностью. В месте с тем, наблюдается линейное снижение конверсии пентана с 23% до 5% в течение 4 часов, селективность по изопентану при этом увеличивается с 73 до 91%. Формирование активных центров данного катализатора – сульфат-групп – было подтверждено методом ИК-спектроскопии. Наблюдаемые в спектре полосы поглощения хорошо согласуются с литературными данными: полосы при 2760–2765 и 2040 см⁻¹ относятся к первым обертонам валентных колебаний S=O и S–O связей соответственно; в области низких частот полоса при 1400 см⁻¹ соответствуют колебаниям ν(S=O). Низкая стабильность

SZ в изомеризации сверхкритического пентана при температуре выше 200°C связана с необратимым разрушением активных центров в результате восстановления водородсодержащими углеводородами SO_4^{2-} -групп до H_2S в условиях реакции.

Алюмоплатиновые катализаторы, промотированные галогеном, Pt/Al₂O₃-F и Pt/Al₂O₃-Cl в отсутствие водорода оказались активными в изомеризации *n*-пентана в сверхкритических условиях, хотя по сравнению с оксидными катализаторами, рассмотренными выше, равная конверсия достигается при более высокой реакционной температуре. Данные представленные на рис. 4 показывают, что более активным катализатором изомеризации при различных температурах является образец на основе фторированной окиси Pt/Al₂O₃-F. Однако при увеличении температуры реакции с 350 до 400°C наблюдается линейное снижение его активности. Также как и другие Pt-содержащие оксидные катализаторы данные системы характеризуются высокой селективностью образования изопентана (80–95%) в изомеризации *n*-пентана в сверхкритических условиях.

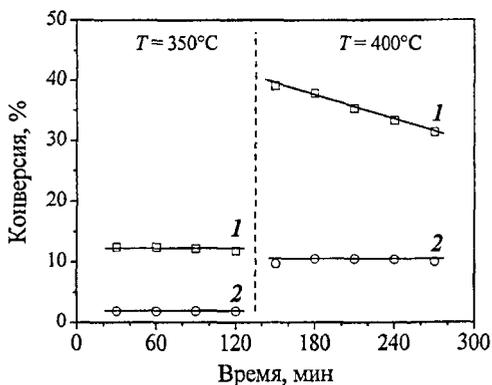


Рис. 4. Зависимость конверсии сверхкритического *n*-пентана от времени реакции (350–400°C, 110 атм, $V_L = 30 \text{ ч}^{-1}$)
 1 – Pt/Al₂O₃-F, 2 – Pt/Al₂O₃-Cl

Изомеризация *n*-пентана на H-формах и модифицированных платиной цеолитах в сверхкритических условиях

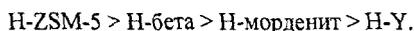
Цеолитные катализаторы обладают ярко выраженными кислотными свойствами, что определило их широкое применение в нефтехимической промышленности. Известно, что кислотные свойства цеолитов играют ключевую роль и в реакции изомеризации *n*-алканов. В этой связи была поставлена задача сопоставления кислотных свойств H-форм цеолитов с результатами каталитических исследований. Кислотная сила различных OH-групп, возможная их неоднородность, а также их доступность была изучена методом ИК-спектроскопии диффузного отражения. В качестве молекулы-зонда использовали *n*-пентан, который также является субстратом в реакции изомеризации.

Было показано, что при адсорбции *n*-пентан взаимодействует с OH-группами цеолитов. При этом максимум полос поглощения, соответствующих валентным колебаниям гидроксильных групп – бренстедовских кислотных центров – смещается в область низких частот. Величина сдвига $\Delta\nu_{OH}$

Таблица 2. Сдвиг частоты колебания Si(OH)Al-групп после адсорбции *n*-пентана

Цеолит	$\Delta\nu_{OH}$, см ⁻¹
H-ZSM-5	137
H-бета	128
H-морденит	123
H-Y	46

характеризует прочность образующейся связи. На основании полученных данных (табл. 2) был построен следующий ряд уменьшения силы бренстедовских кислотных центров H-форм цеолитов, используя сдвиг частоты колебания мостиковых Si(OH)Al-групп после адсорбции *n*-пентана в качестве критерия:



Цеолит Y обладает самыми слабыми кислотными центрами, а также не проявляет значительной активности в изомеризации пентана в сверхкритических условиях.

Селективность образования продуктов изомеризации *n*-пентана в сверхкритических условиях на H-формах цеолитов при 260°C приведена на рис. 6. Видно, что наиболее селективным цеолитом является морденит, а наименьшая селективность образования изопентана обнаружена на ZSM-5. Можно заключить, что в данном ряду цеолитов увеличение селективности по изопентану – H-ZSM-5 < H-бета < H-морденит – совпадает с рядом уменьшения силы бренстедовских кислотных центров.

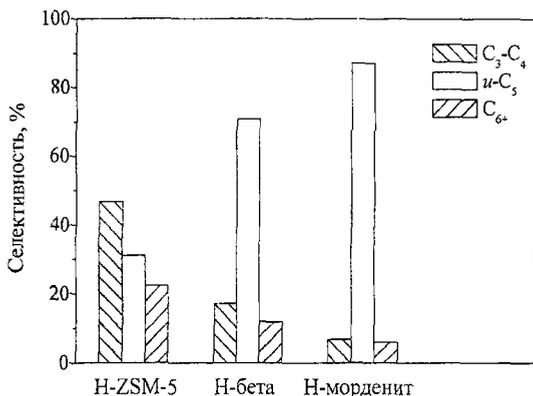


Рис. 6. Селективность образования продуктов в реакции изомеризации *n*-пентана на H-формах цеолитов (260°C, 130 атм, 30 ч⁻¹)

Необходимо отметить, что наиболее активным непромотированным цеолитом в изомеризации пентана при 260°C и 130 атм является H-морденит, наименее активным – цеолит H-бета. В сверхкритических условиях, кислотная форма морденита в изомеризации алкана без водорода играет основополагающую роль, поскольку, как следует из наших данных (табл. 3), введение платины нанесением непосредственно на цеолит либо в качестве второго компонента в механическую смесь снижает при прочих равных условиях как активность, так и селективность H-морденита в изомеризации *n*-пентана. Следует обратить внимание на существенное различие поведения в реакции изомеризации *n*-пентана катализаторов на основе морденита и цеолитов бета и ZSM-5. При 260°C H-форма исследуемого цеолита бета практически

Таблица 3. Результаты изомеризации *n*-пентана на цеолитных катализаторах в сверхкритических условиях (260°C, 130 атм, $V_L = 30 \text{ ч}^{-1}$, время реакции 1 час)

Катализатор	Конверсия, %	Селективность, %					
		C ₂	C ₃	C ₄	<i>n</i> -C ₅	олеф.	C ₆
H-морденит	30,0		0,6	6,0	87,4	0,2	5,8
0,5Pt/H-Морденит	12,1	0,08	2,0	11,0	78,7	1,7	6,6
Pt/Al ₂ O ₃ +H-Морденит	24,7	0,01	0,6	6,7	86,1	0,2	6,4
H-бета	1,1		1,8	15,5	70,9	0,09	11,8
0,5Pt/H-бета	7,5	0,03	0,4	4,8	88,6	0,03	6,2
Pt/Al ₂ O ₃ +H-бета	2,8	0,1	1,3	14,1	74,9		9,6
H-ZSM-5	4,7		13,3	33,5	29,9	0,5	22,8
Pt/Al ₂ O ₃ +H-ZSM-5	11,5		10,0	25,2	47,2	0,2	17,4

неактивна в превращении *n*-пентана, однако промотирование платиной увеличивает как конверсию, так и селективность по изопентану (табл. 3). Несмотря на то, что катализаторы на основе цеолита бета характеризуются стабильной работой в течение эксперимента, степень превращения пентана при этом значительно ниже, чем на Н-мордените.

Пентасил H-ZSM-5 заметно отличается от цеолитов морденита и бета как по активности, так и по селективности в превращении *n*-пентана. Согласно данным табл. 3, селективность по изопентану на цеолите ZSM-5 достигает 30% при конверсии 5%. Основную долю в продуктах реакции составляют углеводороды, образующиеся в побочных процессах, таких как диспропорционирование, олигомеризация и крекинг. Добавление к этому цеолиту Pt-содержащего компонента приводит к двукратному возрастанию общей конверсии, а селективность по изопентану стремится при этом к 50%.

В следствие того, что H-форма морденита оказалась наиболее активной и селективной в изомеризации сверхкритического *n*-пентана, ее изучению было уделено основное внимание.

На рис. 7 представлена зависимость конверсии *n*-пентана от времени при температуре 240–300°C. Стабильность морденита в превращении пентана с ростом температуры реакции уменьшается. Уже при 270°C конверсия пентана в течение эксперимента незначительно снижается, а увеличение температуры до 300°C приводит к дезактивации катализатора в течение 2 часов.

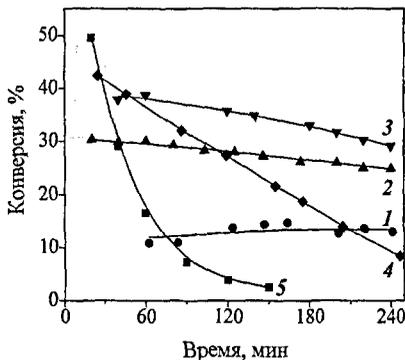


Рис. 7. Изомеризация сверхкритического *n*-пентана на H-мордените при 130 атм, $V_L = 30 \text{ ч}^{-1}$ и температуре, °C: 1 – 240, 2 – 260, 3 – 270, 4 – 280, 5 – 300

С повышением температуры от 220 до 300°C и увеличением конверсии *n*-пентана селективность по изопентану заметно уменьшается – с 90 до 60% (рис. 8). В области температур 220–260°C наблюдается экспоненциальный рост конверсии, селективность же образования изопентана изменяется незначительно и составляет ~90%. При дальнейшем увеличении температуры на фоне падения выхода изопентана суммарная

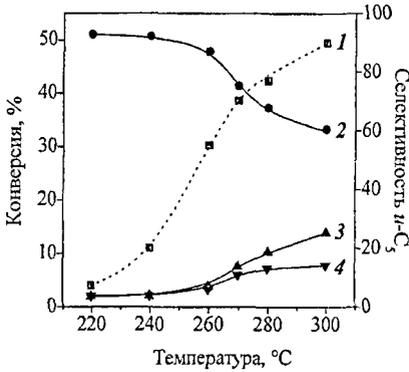


Рис. 8. Зависимость конверсии *n*-пентана (1) и селективности по изопентану (2), по C_3-C_4 (3) и по C_{6+} (4) на Н-мордените от температуры реакции (130 атм, $V_L = 30 \text{ ч}^{-1}$)

до 300°C массовая концентрация олефинов C_4-C_5 возрастает более чем в 10 раз. Часть из них полимеризуется и адсорбируется на поверхности катализатора. По данным термогравиметрического анализа (ТГА) образцов после 4 часов реакции с ростом температуры изомеризации значительно возрастает общее количество продуктов уплотнения. Также наблюдается и качественное изменение — возрастает доля высокомолекулярных соединений в продуктах уплотнения. Поэтому при температурах выше 280°C сверхкритический пентан не способен растворить все образующиеся продукты уплотнения, вследствие чего активность катализатора заметно снижается. В тоже время при температурах реакции до 260°C пентан в сверхкритическом состоянии эффективно удаляет предшественники кокса, что уменьшает зауглероживание поверхности, тем самым увеличивая время работы катализатора.

Влияние давления на кинетические особенности изомеризации на Н-мордените представлено на рис. 9. Изомеризация *n*-пентана в сверхкритических условиях при температуре 260°C и давлениях 75 и 130 атм приводит к увеличению

селективность по побочным продуктам олигомеризации и крекинга C_2-C_{6+} увеличивается до 40% при 300°C .

Такое поведение Н-морденита может быть связано с образованием побочных ненасыщенных продуктов, способных олигомеризоваться на поверхности катализатора, что приводит к его дезактивации. Подтверждением этому может служить содержание легких олефинов в продуктах превращения *n*-пентана (табл. 4). При увеличении температуры изомеризации пентана с 220

Таблица 4. Количество образующихся олефинов C_4-C_5 в катализате и продуктов уплотнения на поверхности катализатора (130 атм, $V = 30 \text{ ч}^{-1}$)

$T, ^\circ\text{C}$	Концентрация олефинов, мас. %		Общее количество продуктов уплотнения (по данным ТГА), мас. %
	бутены	пентены	
220	0,005	0	—
240	0,04	0,001	—
260	0,05	0,005	5
270	0,08	0,015	—
280	0,18	0,030	7,3
300	0,35	0,035	8,0

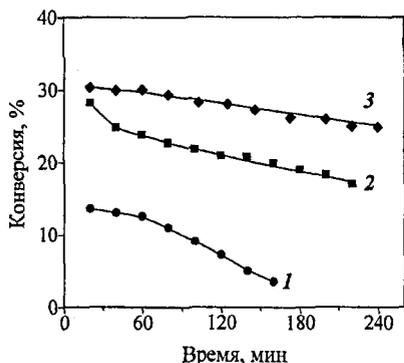


Рис. 9. Влияние давления на изомеризацию *n*-пентана на Н-мордените: 1 – 25 атм, 2 – 75 атм, 3 – 130 атм; $T = 260^\circ\text{C}$, $V_L = 30 \text{ ч}^{-1}$

активности и повышению времени жизни катализатора по сравнению с изомеризацией в газовой фазе при 260°C и 25 атм. Плотность сверхкритической среды, равно как и ее растворяющая способность, увеличивается с ростом давления, и, как следствие, повышается стабильность работы катализатора. Наименьшая скорость дезактивации Н-морденита наблюдается при давлении 130 атм: конверсия на уровне 25–30% сохранялась в течение 4 и более часов. Селективность по изопентану при давлениях 75 и 130 атм отличается незначительно и составляет 85–87%.

Регенерация катализаторов сверхкритическими флюидами. На основании полученных результатов естественно было предположить возможность регенерации катализатора при переходе от газофазных условий изомеризации к сверхкритическим непосредственно в ходе одного эксперимента. Обнаружено (рис. 10), что при 260°C дезактивированный в условиях газофазной реакции Н-морденит при переходе к сверхкритическим условиям проведения изомеризации восстанавливает свою

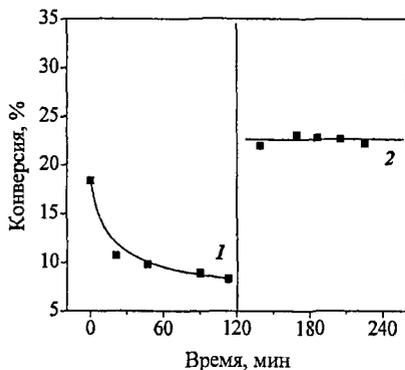


Рис. 10. Изомеризация *n*-пентана на Н-мордените (260°C , $V_L = 30 \text{ ч}^{-1}$) в газовой фазе при давлении 8 атм (1) и последующем переходе к сверхкритическим условиям при 130 атм (2)

первоначальную активность и стабильно превращает *n*-пентан в дальнейшем. Полученное значение конверсии в этом случае было лишь незначительно ниже по сравнению с конверсией углеводорода на свежем образце. В тоже время полностью дезактивированный в газовой фазе морденит (остаточная конверсия пентана менее 2%) не регенерируется *in-situ* при переходе в сверхкритический режим процесса изомеризации.

Также было проведено изучение регенерации дезактивированных образцов

обработкой иными сверхкритическими растворителями. Показано, что обработка Н-морденита после газофазной изомеризации *n*-пентана сверхкритическим диоксидом углерода или этиловым спиртом не приводит к удалению продуктов уплотнения с поверхности катализатора. Более того, после обработки обнаружено увеличение доли продуктов уплотнения ароматического типа. По всей видимости, эффективность регенерации катализаторов с использованием сверхкритических растворителей зависит от типа продуктов уплотнения, образующихся на поверхности катализатора. В этой связи полученные результаты сравнивали с результатами по регенерации катализатора, значительно отличающегося по своим свойствам от Н-морденита. Для этого использовали дезактивированный катализатор селективного гидрирования ацетилена Pd/Al₂O₃. Общее содержание продуктов уплотнения на Н-мордените и Pd/Al₂O₃ одинаково (~14%), однако количество низкотемпературного (температура выжигания $T_{ок} < 400^{\circ}\text{C}$) и высокотемпературного кокса ($T_{ок} > 400^{\circ}\text{C}$) значительно различается. Различный состав углеводородных отложений связан как с различной природой катализатора и реагентов, так и с различной температурой реакции. Доля высокотемпературного кокса на Pd/Al₂O₃ в три раза меньше, чем на Н-мордените. Было показано, что в отличие от Н-морденита обработка Pd/Al₂O₃ сверхкритическим диоксидом углерода приводит к регенерации данного катализатора – снижается количество продуктов уплотнения и активность образцов значительно возрастает.

Сопоставляя полученные результаты, были установлены общие закономерности, влияющие на возможность полной или частичной регенерации обработкой сверхкритическими растворителями. Во-первых, состав продуктов уплотнения играет ключевую роль. В результате сверхкритической обработки возможно удаление только олигомеров неароматической структуры. Полиароматические соединения, образующиеся при высокой температуре или при длительном проведении реакции невозможно элиминировать сверхкритическими растворителями. Вторым определяющим параметром является используемый растворитель и условия проведения сверхкритической обработки. В процессе обработки возможно не только удаление продуктов уплотнения в результате их растворения сверхкритическими флюидами. В ряде случаев установлено увеличение общего содержания продуктов уплотнения, связанное с образованием полиароматических отложений в результате взаимодействия растворителя и катализатора при повышенных температурах.

Влияние сверхкритических условий изомеризации на стабильность и производительность Н-морденита.

Стабильность превращения пентана в сверхкритических условиях изучалась в серии последовательных экспериментов без промежуточной регенерации катализатора (рис. 11). На свежеприготовленном

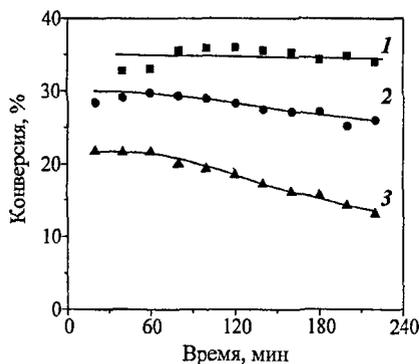


Рис. 11. Стабильность изомеризации *n*-пентана на Н-мордените в сверхкритических условиях (250°C, 120 атм): 1 – свежий образец; 2, 3 – второй и третий эксперимент без регенерации

Н-мордените конверсия *n*-пентана достигает 35% при 250°C и не снижается в течение 4 ч. Использование того же образца в последующих аналогичных экспериментах без регенерации привело к постепенному снижению конверсии. Можно предположить, что снижение активности Н-морденита в этом эксперименте без промежуточной активации связано с дезактивацией образца, но не в ходе реакции в сверхкритических условиях, а при процедуре завершения эксперимента. В процессе снижения температуры или

давления происходит переход реакционной среды из сверхкритического в жидкое или газообразное состояние. Отметим, что, несмотря на уменьшение максимальной конверсии, активность катализатора оставалась достаточно высокой по сравнению с газофазной реакцией.

Уже отмечалось, что катализаторы изомеризации в газовой фазе в отсутствие H_2 претерпевают практически полную потерю активности в течение 1–3 часов реакции. В тоже время, при изомеризации сверхкритического пентана активность катализатора сохраняется в течение 5–10 часов, что существенно влияет на производительность его работы по сравнению с газофазными условиями. Как следует из данных рис. 12, превращение газообразного *n*-пентана в изопентан на Н-мордените при 260°C и 1 атм составляет 0,75 г/ч × г кат. Кроме того, ввиду полной дезактивации катализатора в течение 5 часов процесс изомеризации прекращается. В сверхкритических условиях при 260°C и 130 атм производительность катализатора превышает значение в газовой фазе на порядок, и выход изопентана достигает 8 г/ч × г кат. и сохраняется длительное время.

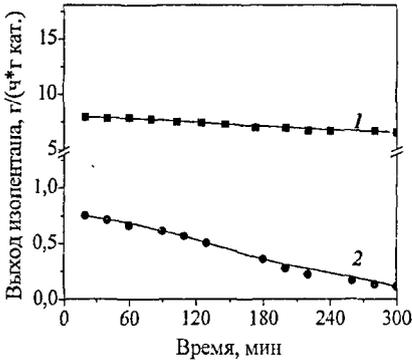


Рис. 12. Изомеризация *n*-пентана на Н-мордените в сверхкритических условиях (1) и газовой фазе (2) при 260°C: 1 - 130 атм; 2 - 1 атм, газ-носитель He

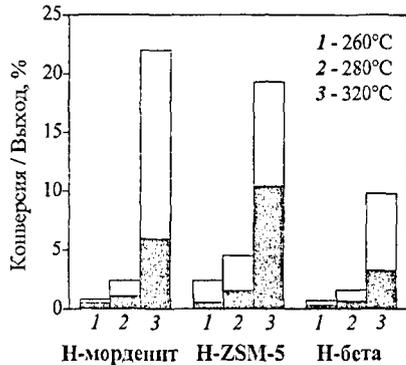


Рис. 13. Влияние температуры на конверсию и выход изобутана (затемненная область) на Н-формах цеолитов в сверхкритических условиях (260–320°C, 130 атм, $V_L = 30 \text{ ч}^{-1}$)

Превращение *n*-алканов на Н-формах цеолитов в сверхкритических условиях

Изомеризация *n*-бутана, *n*-гексана и *n*-гептана в сверхкритических условиях была изучена на чистых Н-формах цеолитов.

На основании экспериментальных данных построен ряд снижения активности цеолитов в изомеризации *n*-бутана: Н-морденит > Н-ZSM-5 > Н-бета. При температуре реакции 320°C конверсия *n*-бутана в этом ряду составляет 22%, 19% и 10% (рис. 13). Наименее активный катализатор Н-бета демонстрирует наибольшую селективность по изобутану – 61%, в то время как на Н-мордените и Н-ZSM-5 селективность образования изобутана составляет 49% и 17% соответственно. Наряду с изобутаном в продуктах реакции обнаружены газообразные углеводороды C_2 – C_3 и жидкие продукты C_{5+} . Для всех катализаторов характерно снижение селективности по изобутану с повышением температуры реакции с 280 до 320°C. Проведение изомеризации *n*-бутана при температуре выше 320°C приводит к дезактивации цеолитов морденит и бета.

Таблица 5. Конверсия (K) и селективность (S) превращения n -гексана в сверхкритическом состоянии (130 атм, $V_L = 30 \text{ ч}^{-1}$) на H-форме цеолитов

Катализатор	$T, ^\circ\text{C}$	$K, \%$	$S, \%$
H-ZSM-5	280	26,6	24,0
	300	38,4	20,0
H-морденит	260	14,1	70,2
	300	19,0	58,0
H-бета	280	9,0	50,1
	300	18,4	47,0

Также как для n -бутана и n -пентана конверсия n -гексана и селективность по разветвленным изомерам в значительной степени определяется типом цеолита. В табл. 5 представлены некоторые результаты изомеризации n -гексана на H-форме цеолитов. Согласно этим данным, высококремниевый цеолит H-ZSM-5 является наименее селективным катализатором. В присутствии H-ZSM-5 доминируют процессы олигомеризации и крекинга. Значительное различие стабильности работы H-морденита наблюдается в процессе изомеризации n -пентана и n -гексана. В ходе изомеризации сверхкритического n -гексана H-морденит быстро теряет первоначальную активность даже при 260°C в отличие от изомеризации n -пентана, когда при этой температуре сохраняется высокая активность катализатора в течение 4–8 часов.

Ряд снижения конверсии n -гексана на H-формах цеолитов отличается от полученных для n -бутана и n -пентана: H-ZSM-5 > H-морденит > H-бета.

Согласно полученным данным, наиболее селективным катализатором изомеризации по отношению к изомерам C_6 является H-морденит, наименее селективным – H-ZSM-5. При этом отношение выхода метилпентанов к

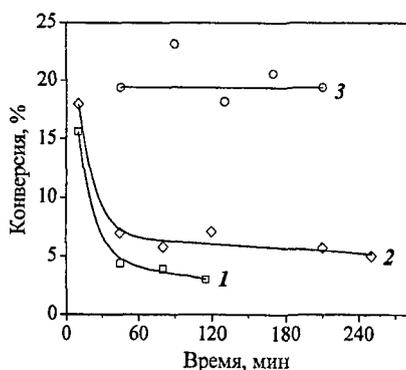


Рис. 14. Превращение n -гептана в сверхкритическом состоянии на H-формах цеолитов при 300°C , 120 атм, $V_L = 30 \text{ ч}^{-1}$: 1 – морденит, 2 – бета, 3 – ZSM-5

диметилбутанам при изомеризации сверхкритического n -гексана снижается в следующем ряду: H-морденит > H-бета > H-ZSM, что является проявлением ситового эффекта цеолитных структур.

На рис. 14 приведены результаты по конверсии n -гептана в сверхкритическом состоянии на H-формах цеолитов. Следует обратить внимание, что в случае превращения n -гептана цеолиты морденит и бета дезактивируются в течение первого часа эксперимента. При этом селективность образования изогептанов

селективность образования изогептанов

для всех катализаторов не превышает 30%. При 280–320°C основными протекающими процессами являются реакции крекинга и олигомеризации. При повышении температуры до 400–450°C значительно возрастает выход продуктов реакции ароматизации – фракция БТК (бензол, толуол, ксилол) составляет 10–20%. В этих условиях H-ZSM-5 является единственным стабильно работающим катализатором.

На основании различия в активности H-морденита в превращении *n*-алканов естественно было предположить отрицательное влияние более тяжелого углеводорода на изомеризацию *n*-пентана. Это было подтверждено экспериментами по изомеризации пентана в сверхкритическом состоянии в присутствии примесных количеств (до 6%) *n*-гексана и *n*-гептана (рис. 15). Показано, что незначительное количество гексана не оказывает влияние на стабильность работы морденита в изомеризации *n*-пентана и выход изопентана. Вместе с тем, добавление даже

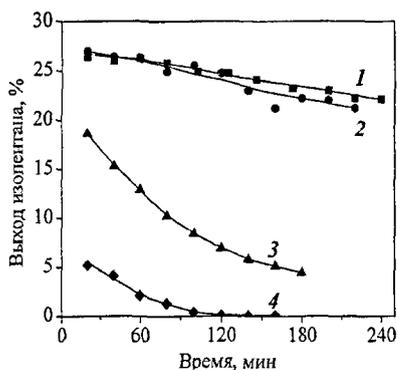


Рис. 15. Влияние примесей *n*-алканов C_6 - C_7 на изомеризацию *n*-пентана в сверхкритических условиях (260°C, 120 атм, $V_L = 30 \text{ ч}^{-1}$) на H-мордените: 1 – 100% *n*- C_5 ; 2 – 94% *n*- C_5 + 6% *n*- C_6 ; 3 – 98,7% *n*- C_5 + 1,3% *n*- C_7 ; 4 – 97% *n*- C_5 + 3% *n*- C_7

небольшого количества гептана (1,3 мас. %) в *n*-пентан приводит к заметному снижению активности катализатора и увеличению скорости дезактивации. По всей видимости, постепенное снижение конверсии *n*-пентана на H-мордените в сверхкритических условиях (см. рис. 9) связано с образованием более тяжелых углеводородов, в том числе и гептанов, в ходе протекания побочных процессов. Этой же причиной объясняется низкая стабильность H-морденита в изомеризации *n*-гексана.

Основные результаты и выводы

1. Впервые проведено комплексное исследование изомеризации *n*-пентана в сверхкритических условиях в отсутствие водорода при температурах 210–400°C и давлении 50–140 атм на кислотных оксидных и цеолитных катализаторах. Наиболее селективными по изопентану – 90–95% при конверсии *n*-пентана 30–60%, являются Pt-содержащие оксидные катализаторы. В сверхкритических условиях по сравнению с газовой фазой производительность катализаторов изомеризации *n*-пентана на порядок выше и сохраняется более 10 часов.

2. В отсутствие водорода активность твердокислотных катализаторов, стабильность их работы и селективность образования изопентана в сверхкритических условиях выше по сравнению с газовой фазой. *n*-Пентан в сверхкритическом состоянии эффективно удаляет предшественники продуктов уплотнения, тем самым, увеличивая время работы катализатора.

3. Переход из газовой фазы в сверхкритические условия изомеризации *n*-пентана при 260°C в ходе одного эксперимента приводит к полному восстановлению активности дезактивированного H-морденита.

4. Удаление продуктов уплотнения с поверхности дезактивированных катализаторов определяется структурой предшественников кокса, физико-химическими характеристиками сверхкритических флюидов и условиями обработки катализаторов.

5. Впервые изучено превращение *n*-алканов C₅–C₇ в сверхкритических условиях на H-форме цеолитов морденит, бета, ZSM-5 и Y. Показано, что селективность образования разветвленных изомеров снижается в ряду парафинов

n-пентан > *n*-гексан > *n*-гептан.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. *Коклин А. Е., Богдан В. И., Казанский В. Б.* Изомеризация *n*-пентана в сверхкритических условиях // VII Российская конференция «Механизмы каталитических реакций»: Сб. тез. докл. (3–8 июля 2006 г., Санкт-Петербург). – Т. 1. – С. 433–434.

2. *Коклин А. Е., Солдатов А. В.* Изомеризация *n*-пентана на цеолитных катализаторах в сверхкритических условиях // Конференция молодых ученых по нефтехимии к 100-летию со дня рождения проф. А. Ф. Платэ: Сб. тез. докл. (3–6 октября 2006 г., Звенигород). – С. 59.

3. *Богдан В. И., Коклин А. Е., Казанский В. Б.* Регенерация дезактивированных палладиевых катализаторов селективного гидрирования ацетилена сверхкритическим CO₂ // Сверхкритические Флюиды: Теория и практика. – 2006. – Т. 1, № 2. – С. 5–12.

4. *Koklin A. E., Bogdan V. I., Kazansky V. B.* Study of *n*-pentane and *n*-hexane isomerization under supercritical conditions // Europacat VIII: Book of Abstract (26–31 августа 2007 г., Турку, Финляндия). – P9-64.

5. *Богдан В. И., Коклин А. Е., Казанский В. Б.* Изомеризация *n*-пентана в сверхкритических условиях на модифицированных платиной твердокислотных катализаторах // Сверхкритические Флюиды: Теория и практика. – 2007. – Т. 2, № 4. – С. 60–69.

6. *Богдан В. И., Коклин А. Е., Казанский В. Б.* Изомеризация *n*-пентана на H-форме морденита в газовой фазе и в сверхкритическом состоянии // Кинетика и катализ. – 2007. – Т. 48, № 6. – С. 841–845.

7. *Покусаева Я. А., Коклин А. Е., Богдан В. И., Казанский В. Б.* Каталитическая изомеризация легких углеводородов в сверхкритическом состоянии // IV Международная научно-практическая конференция «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации»: Тез. докл. (11–13 сентября 2007 г., Казань). – С. 82.

8. *Покусаева Я. А., Коклин А. Е., Богдан В. И., Казанский В. Б.* Дезактивация H-морденита в реакции изомеризации *n*-пентана и его регенерация в сверхкритических флюидах // V Российская конференция «Проблемы дезактивации катализаторов»: Сб. тез. докл. (4–9 сентября, 2008 г., Туапсе). – С. 182.

Подписано в печать 19.11.2008 г.

Печать трафаретная

Заказ № 1262
Тираж: 110 экз.

Типография «11-й ФОРМАТ»
ИНН 7726330900
115230, Москва, Варшавское ш., 36
(499) 788-78-56
www.autoreferat.ru