

ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛІТИЧНА ІЗОМЕРИЗАЦІЯ Н-ПЕНТАНУ НА ЦИРКОНІЙВМІСНИХ КАТАЛІЗАТОРАХ

Білокопитов Ю. В., Новоселов Є. Ф., Вознюк О. В.

Національний авіаційний університет

bilokoputov@ukr.net

Досліджено ізомеризацію n-пентану на оксиді цирконію, сульфатованому оксиді цирконію та сульфатованому оксиді цирконію, що промотований масовою часткою 2 % міді (Cu/CO₂). Визначено вплив водню та кисню на перебіг процесу ізомеризації пентану. Припускається, що процес ізомеризації на каталізаторі Cu/CO₂ значною мірою відбувається через взаємодію олефінів з протонними кислотними центрами поверхні.

The isomerization of n-pentane on zirconia, sulfated zirconia and promoted with 2.0 wt % Cu sulfated zirconia (Cu/SZrO) has been studied. It was found the influence of hydrogen and oxygen on the n-pentane isomerization. It is supposed, that isomerization on the Cu/SZrO catalyst it is substantially carried out through interaction olefin with the proton acid centres of a surface.

Вступ

Ізомеризація пентан-гексанових фракцій сьогодні є найбагатотонажним процесом. Сумарна потужність майже 200 установок каталітичної ізомеризації у світі перевищує 40 млн т на рік. У зв'язку з поступовим переходом на виробництво високооктанових бензинів, що не містять свинцю та бензолу, виникає необхідність в ізомеризації легких бензинових фракцій. Такі процеси стають

© Ю.В. Білокопитов, Є.Ф. Новоселов, О.В. Вознюк, 2009

у розвинених країнах обов'язковим елементом технологічних схем нафтопереробних підприємств. Перетворення n-пентану в ізопентан є також привабливим процесом, оскільки ізопентан застосовується у виробництві високооктанових домішок, зокрема тетраметилметилового етеру, який має більшу здатність до розкладання мікроорганізмами порівняно з метилтретбутиловим етером.

Аналіз досліджень та публікацій

Для того, щоб подолати низьку реакційну здатність алканів, використовуються каталізатори ізомеризації, що містять благородні метали та рідкі або тверді кислоти.

Серед твердих каталізаторів, сульфатований діоксид цирконію (СДЦ) має велике значення через його високу активність в ізомеризації легких алканів при низьких температурах.

СДЦ спочатку вважали твердою суперкислотою, однак, було визначено, що каталізатор не має центрів суперкислотної сили [1].

Найбільш переконливим свідченням про суперкислотний характер твердого тіла була його здатність обернено приєднувати протон до алкану через кислотний центр Бренстеда (БЦ) або його здатність відривати гідрид через кислотний центр Льюїса (ЛЦ).

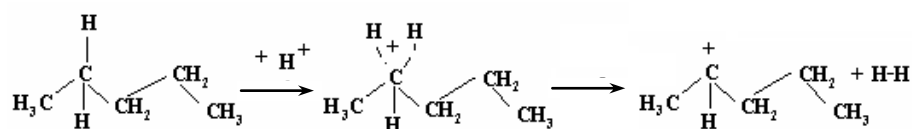
Нажаль, не існує ніяких експериментальних доказів про існування карбонільних іонів або про існування гідридів цирконію. Припускають, що ЛЦ на СДЦ відіграють важливу роль у підсиленні кислотності сусідніх БЦ.

Відомо два головних механізми для ізомеризації алканів на твердих кислоті: міжмолекулярний (бімолекулярний) та внутрішньомолекулярний (мономолекулярний) [2].

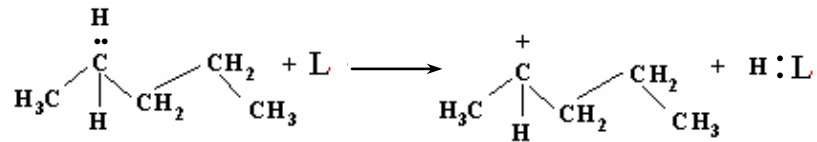
Внутрішньомолекулярна кістякова ізомеризація іона алкілкарбенію потребує утворення первинного іона карбенію.

Оскільки цей процес є дуже високоенергетичним, то припускають, що міжмолекулярний механізм є переважним, оскільки він включає стадію утворення менш енергетичних вторинних іонів карбенію, для одержання якого пропонують три різних механізми, які для пентану можна записати так [2]:

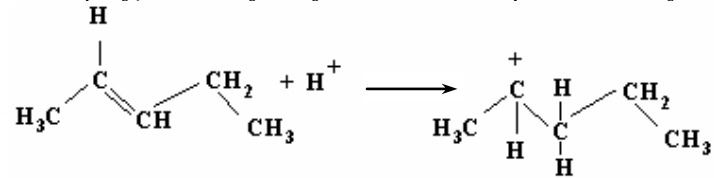
1. Протолиз C—H або C—C зв'язку:



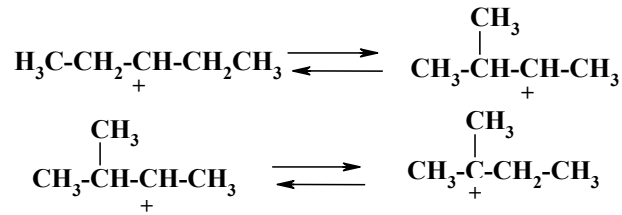
2. Відрив гідриду від пентану кислотним центром Льюїса:



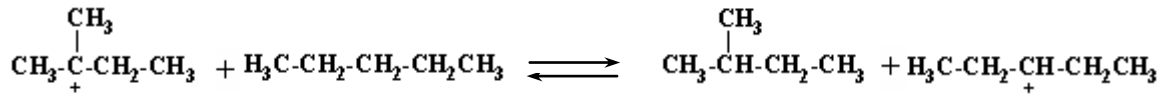
3. Взаємодія домішок олефіну, що можуть бути наявними в реакційній суміші, з БЦ:



У подальшому утворений вторинний карбокатион може перегрупуватися у більш стабільний третинний карбокатион:



При взаємодії третинного карбокатиона з алканом може утворитися новий вторинний карбокатион та ізомер пентану:



Постановка завдання

Зазвичай процес ізомеризації відбувається за наявності СДЦ, з нанесеною платиною, в середовищі воденьвмісного газу. Однак ці катализатори мають низку недоліків, а саме:

- використання коштовних компонентів;
- невисоку термічну стабільність;
- необхідність проведення складної регенерації.

Усе це обумовлює пошук та розроблення більш дешевих та високоефективних катализаторів, які не містять благородних металів.

Мета роботи — оцінити каталітичний потенціал промотованого міддю катализатора СДЦ, установити оптимальні експлуатаційні режими для ізомеризації *n*-пентану і зменшити вартість катализатора.

Результати експериментів

Сульфатований діоксид цирконію готували методом, описаним у праці [3]. $Zr(OH)_4$ було отримано з водного розчину $ZrCl_2O \cdot 8H_2O$ осадженням водним аміаком при $pH = 9$, осад було відфільтровано та промито водою, поки фільтрат не став нейтральним. Отриманий твердий осад було висушено при температурі 373 К протягом 24 год. Висушений $Zr(OH)_x$ було розділено на три частини. Першу частину відпалили у повітрі

при температурі 723 К та одержали зразок катализатора ZrO_2 . Інші дві частини було сульфатовано сульфатною кислотою (0,5 М) у вологому стані (початкове завантаження сірки масова частка 2,5 %). Сірковмісне мокре тіло висушувалось за температури 373К, а потім відпалювалось у потоці сухого повітря ($50 \text{ см}^3/\text{хв}$).

Температура відпалювання становила 893 К, оскільки в праці [4] показано, що більш висока температура призводить до неактивного катализатора з низьким вмістом сульфату.

Одержаний зразок сульфатованого діоксиду цирконію було розділено на дві частини. Одна з них в подальшому досліджувалася як катализатор (СДЦ). Другу частину СДЦ просочували розчином нітрату міді з розрахунку масова частка 2,7 % міді, висушували протягом ночі при кімнатній температурі, а потім при 373 К. Потім цей зразок прожарили у повітрі при 723 К та відновили у водні. Відновлення в потоці водню ($20 \text{ мл}/\text{хв}$) проводили з поступовим підвищенням температури до 573 К протягом 3 год відновленням при цій температурі ще 3 год і одержали катализатор $Cu/CДЦ$.

Ізомеризацію *n*-пентану на трьох указаних зразках було досліджено в проточному реакторі з нерухомим шаром катализатора на установці схему, якої подано на рис. 1.

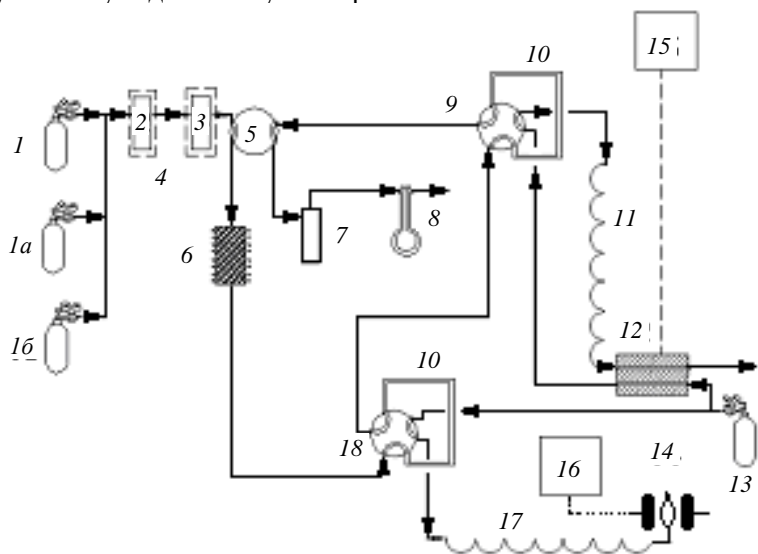


Рис. 1. Схема дослідної установки для вивчення властивостей катализатора в процесі ізомеризації пентану:

- 1, 13 — балон з гелієм; 1a — балон з воднем; 1b — балон з киснем; 2 — випарювач з пентаном;
3 — конденсатор; 4 — термостати; 5 — чотирьохходовий кран; 6 — реактор у термостаті;
7 — пастка продуктів виходу з ректора, 8 — реометр; 9, 18 — кран-дозатор;
10 — калібрований об'єм; 11, 17 — хроматографічні колонки; 12 — катарометр;
14 — полум'яно-іонізаційний детектор; 15 та 16 — потенціометри

Досліди проводили за температур 420 та 473 К із реакційною сумішшю, що містила 0,0108 моль пентану в 1 л гелію при атмосферному тиску (24,1 об.%). У реактор завантажували таку масу зразка катализаторів, щоб загальна поверхня його складала 200 м^2 . Швидкість потоку реакційної суміші через реактор була $10 \text{ мл}/\text{хв}$. Продукти реакції та вихідної реакційної суміші аналізували

он-лайн газовим хроматографом, обладнаним полум'яно-іонізаційним детектором та катарометром.

Аналіз вмісту вуглеводнів проводили на хроматографічній колонці 11 довжиною 1 м, діаметром 4 мм, заповненій набивкою із зерен твердого носія — хромосорбу W — (розмір зерен 0,10—0,15 мм) з нанесеною на його поверхню нерухомою фазою диметилсилоксановим каучу-

ком SE-30 з розчину в діетиловому етері кількістю 5 % від маси твердого носія, з використанням полум'яно-іонізаційного детектора.

Швидкість потоку газу-носія — гелію — підтримували 10 мл/хв і температуру хроматографічної колонки 333 К. Аналіз кисню та водню проводили на хроматографічній колонці 17 довжиною 1 м, діаметром 4 мм, заповненою цеолітом NaX 5A з використанням катарометра як детектора. Швидкість потоку газу-носія — гелію — підтримували 10 мл/хв і температуру хроматографічної колонки 273К.

Переключення чотириходового крану 5 давало змогу одними і тими самими кранами дозаторами аналізувати склад як вихідної реакційної суміші, так продуктів реакції. Поверхню катализаторів визначали за методом теплової десорбції аргону, а кількість і силу кислотних центрів на поверхні катализатора за адсорбцією та програмованою термодесорбцією (ПТД) аміаку. Дослідження проводили в установці, схему якої подано на рис. 2. Результати досліджень величини поверхні зразків та кількості кислотних центрів катализатора наведено у табл. 1.

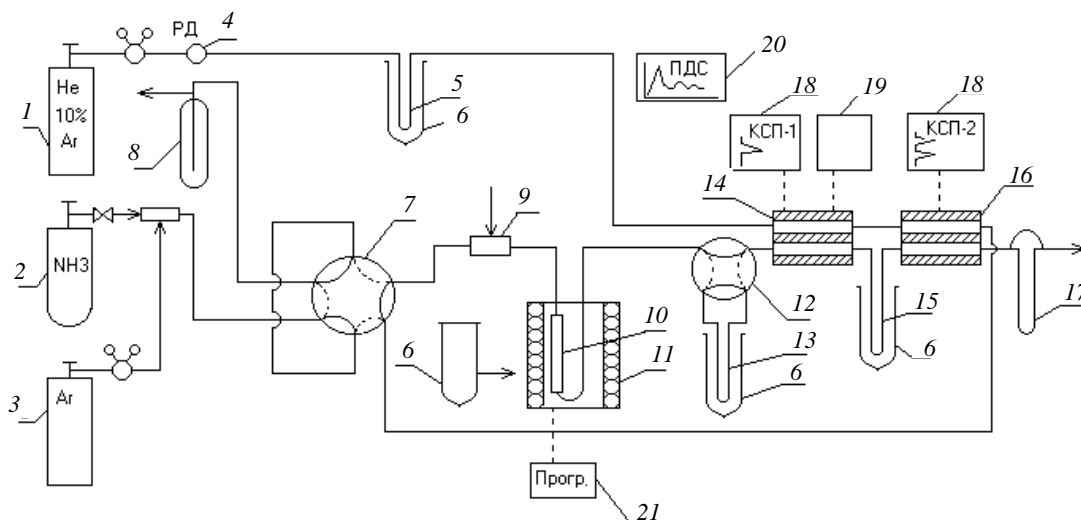


Рис. 2. Принципова схема дослідної установки для визначення величини поверхні катализатора та її кислотно-основних властивостей:

- 1 — балон з гелій-арговою сумішшю; 2 — балон з аміаком; 3 — балон з аргоном; 4 — регулятор тиску; 5 — пастка для вловлювання вологи; 6 — посудина Дьюара з рідким азотом; 7 — шестиходовий кран-дозатор; 8 — маностат з вазеліною оливою; 9 — пробовідбірник; 10 — капсула з катализатором; 11 — термостат; 12 — чотириходовий кран; 13, 15 — пастки для вловлювання аміаку; 14, 16 — катарометри; 17 — реометр; 18 — потенціометри КСП-4; 19 — інтегратор; 20 — двокоординатний потенціометр; 21 — програматор температури

Таблиця 1

Фізико-хімічні властивості катализаторів

Катализатор	Питома поверхня, м ² /г	Кислотність, центр/м ² ×21	Маса завантаженого у реактор катализатора, г
ZrO ₂	32,7	5,7	6,1
СДЦ	44,8	14,1	4,4
Сu/СДЦ	40,6	17,8	4,9

Результати досліджень програмованої термодесорбції аміаку подано на рис. 3.

Швидкість підвищення температури 10 К/хв.

Площа досліджуваних зразків (1—3) становила 20 м².

З рис. 3 видно, що профілі спектрів термодесорбції аміаку для трьох зразків оксидних цирконієвих катализаторів подібні.

Вони мають два види кислотних центрів, з яких кількість тих, що є сильнішими, збільшується під час сульфуровання та просочування міддю.

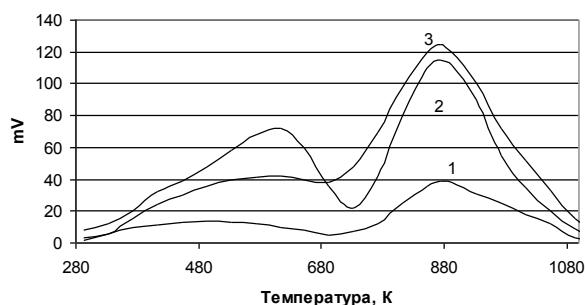


Рис. 3. Спектри програмованої термодесорбції аміаку, адсорбованого на катализаторах:

- 1 — ZrO₂; 2 — сульфатований діоксин цирконію; 3 — Cu/СДЦ

Ступінь перетворення пентану визначали, виходячи з його кількості у початковій реакційній суміші та в продуктах реакції. Селективність щодо певного продукту перетворення пентану визначалася з урахуванням кількості атомів вуг-

лецю в молекулі. Результати дослідження каталітичних властивостей зразків наведено у табл. 2. Зауважимо, що ZrO_2 у вказаних умовах експерименту майже не проявив активності, тому результати для нього не наведено.

Таблиця 2

Залежність степеня перетворення (X,%) та селективності за продуктами та від температури (Т, К) та тривалості роботи каталізатора

Каталізатор	Cu/СДЦ						СДЦ						
Каталізатор	Cu/СДЦ			СДЦ			Каталізатор			Cu/СДЦ			
Тривалість роботи, хв	20			40			90			20			
X, %	11,3	23,5	41,5	70,2	45,6	20,4	8,30	7,5	6,2	15,5	7,5	2,4	
Селективність, % Ф	C ₁ -C ₃	0	0	0	0	0	5,4	3,1	2,1	7,3	3,5	2,6	
	i-C ₄	0	0	0	0	0	57	37	2,6	48	29	21	
	n-C ₄	0	0	0	0	0	4	1,9	0,3	5	2,1	1,6	
	i-C ₅	98	98	97	95,8	96,2	97,5	29	50	63	34	57	67
	C ₅₌	сл.	сл.	сл.	4,2	3,8	2,5	сл.	сл.	сл.	0,3	0,5	0,1
	C ₆	0	0	0	0	0	0	4,1	7,7	8,1	5,3	7,8	7,9

Для каталізаторів Cu/СДЦ та СДЦ при температурі 423 К спостерігається поява пентену (C₅₌) завдяки дегідрогенізації. Підвищення температури до 473К у перші 20 хв роботи призведе до збільшення перетворення n-пентану і до помітного утворення пентену на обох каталізаторах. Однак при подальшій роботі знижуються як активність, так і селективність.

Отже, на каталізаторі Cu/СДЦ пентанів утворюється більше, ніж на Cu/СДЦ. У зв'язку з цим можна припустити, що більш висока селективність за ізопентанами на каталізаторі Cu/СДЦ зобов'язана утворенню пентенів, тобто реакція ізомеризації ймовірніше за все відбувається через стадію утворення карбокатиона за наведеною вище реакцією між олефіном та протоном БЦ (реакція 3).

Порівняння результатів кислотних властивостей зразків, які досліджували (див. табл. 1 та рис. 3), показує, що профіль термодесорбційних спектрів не змінюється, а от площа піків з максимумом температури при 880 К є найбільшою для каталізатора, для якого активність в ізомеризації є також найвищою. Можна припустити, що саме ці кислотні центри відповідають за ізомеризацію пентану.

Швидку дезактивацію каталізаторів у разі підвищенні температури можна пов'язати з олігомеризацією олефінів та утворенням коксових відкладень.

Було проведено досліди, у яких в реакційну суміш додавали водень. Ступінь перетворення пентану залежно від тривалості роботи каталізатора Cu/СДЦ за наявності водню при різних концентраціях показано на рис. 4.

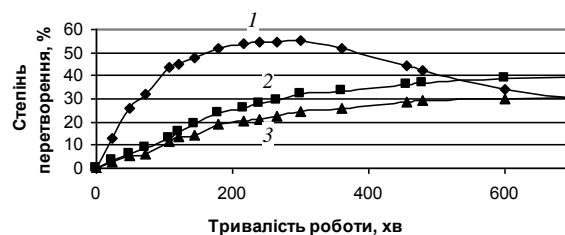


Рис. 4. Вплив вмісту водню в реакційній суміші на ступінь перетворення n-пентану на каталізаторі Cu/CO₂ при температурі 423 К залежно від тривалості його роботи: реакційна суміш: 24,1% n-пентану в гелії; вміст водню, об. % : 1 — 0; 2 — 2; 3 — 6

Присутність водню значно знижує каталітичну активність (криві 2 та 3) на початку проведення досліджень, однак при подальшій роботі каталізатор працює у стаціонарному режимі.

Отже, ці результати показують, що водень впливає на перебіг реакції ізомеризації пентану. Водень міг би виконувати подвійну роль, тобто він може знижувати концентрацію пентенів у реакторі або зупиняти реакцію утворення іонів карбенію, діючи як агент передавання гідриду, про можливість якої наведено в праці [5].

Одержаних даних недостатньо для того, щоб розрізнити ці дві можливості.

Було досліджено вплив кисню на перебіг реакції ізомеризації n-пентану на каталізаторі Cu/CO₂. Результати цих досліджень наведено на рис. 5. Видно, що зі збільшенням вмісту кисню у реакційній суміші від 2 до 6 % активність каталізатора збільшується, причому при більшій концентрації кисню каталізатор, досягнувши максимальної активності, дезактивується.

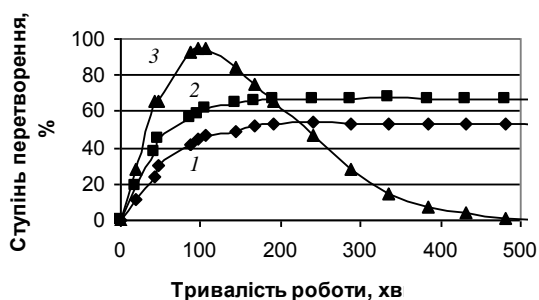
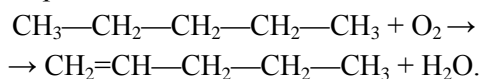


Рис. 5. Вплив вмісту кисню в реакційній суміші на ступінь перетворення n-пентану на каталізаторі Cu/CO₂ при температурі 423 К залежно від тривалості його роботи: реакційна суміш: 24,1 % n-пентану в гелії: вміст кисню, об. % : 1 — 0; 2 — 2; 3 — 6

Такий перебіг процесу можна пояснити тим, що відбувається окиснювальне дегідрування пентану за реакцією:



Можна припустити, що утворений пентан при взаємодії з протоном БЦ утворює іон карбенію, який призводить до ізомеризації.

Оскільки швидкість утворення молекул пентану перевищує швидкість утворення іону карбенію, то переважно може стати реакція олігомеризації, яка призводить до швидкої дезактивації. Зауважимо, що при обробці дезактивованого каталізатора Cu/CO₂ воднем при 673К його активність повністю відновлюється.

Характерно також те, що при концентрації кисню 2 % каталізатор Cu/CO₂ працює стабільно протягом понад 600 хв.

У зв'язку з цим можна також припустити, що за низької концентрації кисню на поверхні каталізатора утворюється Cu₂O, який сприяє парціальному окисненню. У разі високої концентрації кисню на поверхні каталізатора відбувається подальше окиснення до CuO, який є каталізатором глибокого окиснення і, отже, олефіни не утворюються.

На жаль, з одержаних результатів зробити висновок про переважальну роль одного з вказаних процесів зробити не можна.

Таким чином, знайдений вплив водню та кисню на перебіг процесу ізомеризації пентану, наявність олефінів, а також кореляція кількості кислотних центрів з активністю каталізаторів, дає можливість припустити, що процес ізомеризації значною мірою на каталізаторі Cu/CO₂ відбувається через взаємодію олефінів з протонними кислотними центрами поверхні.

Це припущення потребує подальших досліджень іншими фізико-хімічними методами для підтвердження.

Однак проведені дослідження можуть бути базою для розробки ефективного каталітичного методу ізомеризації лінійних алканів у розгалуженні на більш дешевих каталізаторах, що не містять благородних металів.

Висновок

Показано, що сульфатований оксид цирконію, який промотовано масовою часткою 2 % міді, може активно та стабільно працювати в процесі ізомеризації пентану за наявності 2 об. % кисню.

Визначено, що реакція ізомеризації відбувається через стадію утворення карбокатиона за реакцією між олефіном та протоном БЦ.

ЛІТЕРАТУРА

1. Srinivasan R., Keogh R.A., Milburn D.R., Davis B.H. Sulfated Zirconia Catalysts: Characterization by TGA/DTA/Mass Spectrometry// Catal. Today. — 1994. — V. 20. — P. 219—226.
2. J. Sommer R. J., M. Hachoumy. Activation of small alkanes on strong solid acids: mechanistic approaches// Catal. Today. — 1997. — V. 38. — P. 309—315.
3. S. Hammache J.G., Goodwin Jr. Elucidation of n-Butane Isomerization on Sulfated Zirconia Using Olefin Addition Journal of Catalysis// J. Catal. — 2002. — V. 211. — P. 316—324.
4. Morterra C., Cerrato G., Signoreto M. On the role of the calcination step in the preparation of superacid sulfated zirconia catalysts// Catal. Lett. — 1996. — V. 41. — P. 101—109.
5. Meusinger J., Corma A. Activation of hydrogen on zeolites : kinetics and mechanism of n-heptane cracking on H-ZSM-5 zeolites under high hydrogen pressure// J. Catal. — 1995. — V. 152. — N 1. — P. 189—197.

Стаття надійшла до редакції 09.09.09.