

УДК 544.723.21:541.183:661.183.45:661.183.6

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ *n*-ГЕКСАНА НА Pt-СОДЕРЖАЩЕМ МОРДЕНИТЕ, ГРАНУЛИРОВАННОМ БЕЗ СВЯЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

© 2016 г. О. С. Травкина, Р. З. Куватова, И. Н. Павлова,
Ахмед Канаан Рамадан¹, А. Ф. Ахметов¹, Б. И. Кутепов

Институт нефтехимии и катализа РАН, Казань

¹*Уфимский государственный нефтяной технический университет*

E-mail: ink@anrb.ru

Поступила в редакцию 19.01.2015 г.

Синтезирован катализатор, представляющий собой гранулированный без связующих веществ цеолит типа MOR в H-форме, промотированный 0.5 мас. % платины, в присутствии которого изучены превращения *n*-гексана. Установлено, что на новом катализаторе при 300°C, скорости подачи сырья 1.5 ч⁻¹ и давлении водорода, равном 3 МПа, селективность образования изопарафинов C₄–C₆ составляет около 90% при конверсии исходного парафина 80.0–83.0 мас. %. При этом селективность образования изогексанов составляет 83.0–86.0%. Показано, что новый катализатор в указанных условиях стабилен в течение 50 ч испытаний.

Ключевые слова: цеолит типа MOR, гранулы, катализатор, изомеризация, *n*-гексан.

DOI: 10.7868/S0028242115060180

Гетерогенно-каталитическая изомеризация нормальных парафинов C₅–C₆ приобретает все большее значение в производстве моторных топлив. Кроме того, изомеризацию пентана применяют при производстве изопрена двухстадийным дегидрированием изопентана [1, 2]. Одним из используемых в промышленных процессах гидроизомеризации легких парафинов является бифункциональный катализатор, содержащий цеолит типа MOR в H-форме и 0.4–0.6 мас. % платины [3]. В катализаторе в качестве связующего материала присутствует γ -Al₂O₃ (до 30 мас. %), наличие которого снижает концентрацию сильных кислотных центров почти на ту же величину.

В [4] описан способ приготовления гранулированного цеолита типа MOR без связующих веществ (MOR-БС) в Na-форме, пористая структура которого сформирована не только из микро-, но и мезо- и макропор. Можно предположить, что в катализаторе, на основе упомянутого цеолита, концентрация каталитически активных центров будет выше, чем в катализаторах, в которых цеолит гранулирован со связующим материалом. Кроме того, гранулы цеолита MOR-БС значительно прочнее, так как представляют собой единые сростки кристаллов. Данная работа посвящена синтезу на основе такого кристаллического алюмосиликата нового катализатора для изомеризации *n*-парафинов и изучению в присутствии последнего превращений *n*-гексана под давлени-

ем водорода при различных температурах и объемных скоростях подачи сырья.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Порошкообразный цеолит типа MOR и цеолит MOR-БС (гранулы диаметром 1.6–2 мм и длиной 3–6 мм) в Na-форме синтезировали в автоклавекристаллизаторе объемом 5 л, оборудованном рамной мешалкой (60 об./мин), электрообогревом и пробоотборником по методикам, описанным в [4, 5]. Модуль (SiO₂/Al₂O₃) у обоих цеолитов был равен 10.

Образцы указанных выше цеолитов с различной степенью декатионирования получали ионным обменом в водном растворе нитрата аммония при $T = 80–90^\circ\text{C}$, соотношении катионов NH₄⁺ в растворе и катионов Na⁺ в цеолите $G = 1.5$ г-экв/г-экв, рН = 5.5–7.0 и продолжительности $\tau = 1$ ч с последующей термообработкой в атмосфере воздуха при 540–650°C в течение 4–6 ч. Степени обмена Na⁺ на H⁺ (α_{Na}) выше 0.7 достигались в результате нескольких обменных обработок без промежуточных прокалок.

Методики определения химического и фазового состава, равновесных адсорбционных емкостей (мг/г) цеолитов по парам воды (A_{H₂O}) и бензола (A_{C₆H₆}), объема пор (V_{пор}, см³/г) и удельной поверхности (S_{уд.}, м²/г) описаны в [4].

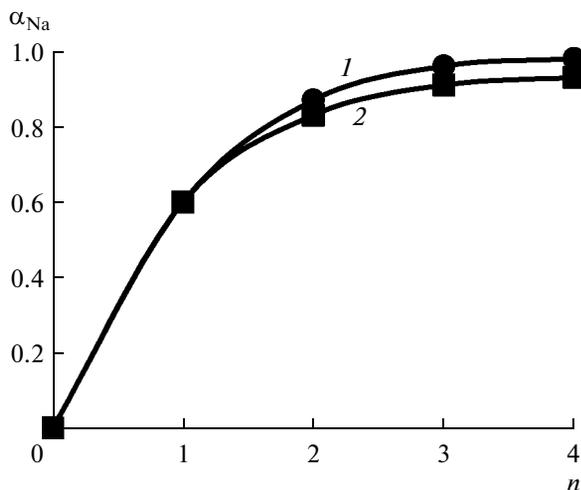


Рис. 1. Влияние количества обменов (n) на степень обмена катионов Na^+ на катионы NH_4^+ (α_{Na}) в порошкообразном мордените (1) и в цеолите MOR-BC (2).

Кислотные свойства алюмосиликатов изучали методом термопрограммированной десорбции предварительно адсорбированного аммиака (ТПД) [6].

Преобразования n -гексана на полученных каталитических системах изучали в проточном реакторе с объемом катализатора 5 см^3 при $250\text{--}400^\circ\text{C}$, об. скорости подачи $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ $1\text{--}3 \text{ ч}^{-1}$ при давлении водорода (P_{H_2}), равном 3.0 МПа и расходе $1300\text{--}1700 \text{ л}/(\text{л}_{\text{кат}} \text{ ч})$. Выбор n -гексана в качестве модельного сырья обусловлен тем, что в бензиновых фракциях его содержание может достигать $20\text{--}25 \text{ мас. } \%$.

Для анализа газообразных и жидких продуктов реакции использовали метод газо-жидкостной хроматографии. Газообразные углеводороды анализировали на набивной колонке из нержавеющей стали длиной 6 м диаметром 3 мм с фазой $10\% \text{ SE-30}$ на Хромосорбе W ($60\text{--}80 \text{ меш}$). Жидкие продукты анализировали на капиллярной колонке длиной 50 м (фаза SE-30). Анализ проводили на хроматографе Chrom-5, с пламенно-ионизационным детектором в режиме программированного подъема

температуры колонки от 70 до 180°C со скоростью $4^\circ\text{C}/\text{мин}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В Na-формах цеолита любого типа отсутствуют “сильные” кислотные центры [7]. Они появляются после замены катионов Na^+ , в первую очередь, на катионы H^+ . Наиболее часто H-форму цеолита того или иного структурного типа синтезируют с помощью замены катионов Na^+ на катионы NH_4^+ из водных растворов солей аммония и последующей термообработки в указанных выше условиях.

На рис. 1 приведены зависимости α_{Na} от количества ионных обменов в образцах цеолита MOR-BC и порошкообразного морденита.

Видно, что в цеолите MOR-BC обмен происходит медленнее, чем в порошкообразном цеолите и остаточное содержание натрия после четырех обменных обработок, примерно на 10% отн. выше. Основная причина меньшего значения α_{Na} в цеолите NaMOR-BC заключается в том, что его гранулы представляют собой сростки кристаллов и часть внутрикристаллического пространства остается недоступной для обменных катионов. Следует отметить, что увеличение количества обменов больше четырех не приводит к дальнейшему снижению остаточному содержанию натрия.

В табл. 1 приведены значения объема пор и “кажущейся” удельной поверхности по данным низкотемпературной адсорбции и десорбции азота, а также равновесных адсорбционных емкостей по парам воды и бензола цеолита MOR-BC до и после ионообменных обработок. Там же для сравнения приведены данные для образца порошкообразного морденита. Видно, что при замене катионов Na^+ на катионы H^+ возрастают значения объема пор и “кажущейся” удельной поверхности. Как следствие, увеличиваются значения равновесных адсорбционных емкостей по парам воды и бензола.

Влияние значения α_{Na} в цеолите MOR-BC на количество “сильных” (C_{NH_3} , мкмоль/г) кислотных центров (количество аммиака, десорбируе-

Таблица 1. Объем пор ($V_{\text{пор}}$, $\text{см}^3/\text{г}$) и “кажущаяся” удельная поверхность по азоту ($S_{\text{уд.}}$, $\text{м}^2/\text{г}$), $A_{\text{H}_2\text{O}}$ (мг/г) и $A_{\text{C}_6\text{H}_6}$ (мг/г) образцов цеолитов типа MOR до и после ионного обмена

Образец	Степень обмена Na^+ на H^+	$V_{\text{пор}}$	$S_{\text{уд.}}$	$A_{\text{H}_2\text{O}}$	$A_{\text{C}_6\text{H}_6}$
MOR-BC в Na-форме	—	0.20	248	130	110
MOR-BC после 4^x обменов	0.93	0.23	345	150	120
Порошкообразный морденит в Na-форме	—	0.15	278	150	130
Порошкообразный морденит после 4^x обменов	0.98	0.16	393	160	140

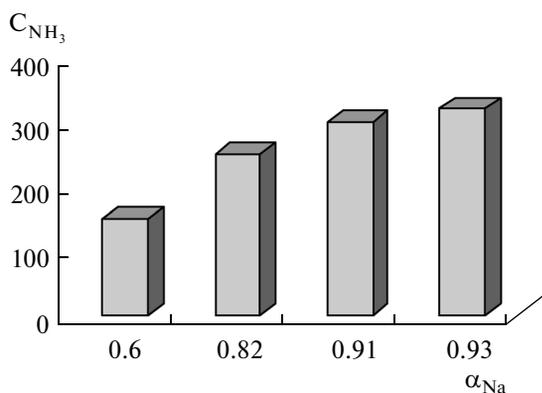


Рис. 2. Влияние степени обмена катионов Na^+ на катионы H^+ (α_{Na}) на количество “сильных” (C_{NH_3} , мкмоль/г) кислотных центров (количество аммиака, десорбируемое в интервале температур 350–550°C) в цеолите MOR-BC.

мое в интервале температур 350–550°C) приведено на рис. 2.

Видно, что при увеличении значения α_{Na} с 0.6 до 0.93 возрастает концентрация “сильных” кислотных центров и их доступность для таких молекул, как бензол и гептан. Введение 0.5 мас. % Pt в пористую структуру образцов с различным значением α_{Na} не оказывает заметного влияния на кислотные свойства последних.

Предварительными экспериментами было показано, что при превращении *n*-гексана на цеолите типа MOR-BC в H-форме в атмосфере водорода при 250°C и выше, в основном, образуются продукты крекинга, ароматические углеводороды, а также кокс. В то же время селективность образования изомеров *n*- C_6H_{14} не высока. Поэтому дальнейшие эксперименты проводили в присутствии бифункционального катализатора 0.5Pt/HMOR-BC.

На рис. 3 приведены результаты изучения влияния температуры на конверсию *n*-гексана в присутствии 0.5Pt/HMOR-BC при $P_{H_2} = 3.0$ МПа и $W = 1.5$ ч⁻¹. Видно, что уже при 250°C конверсия *n*-гексана составляет около 62.0 мас. %. При повышении

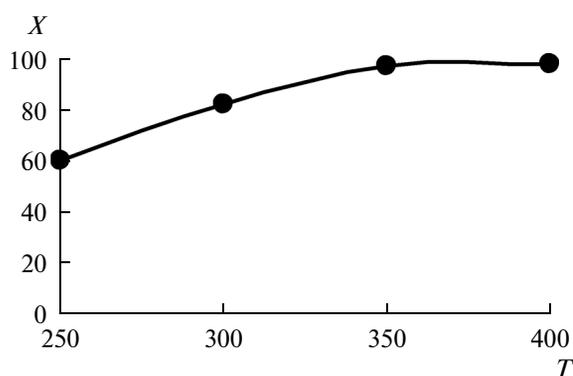


Рис. 3. Влияние температуры (T , °C) на конверсию (X , мас. %) *n*-гексана в присутствии катализатора 0.5Pt/HMOR-BC ($P = 3.0$ МПа, $W = 1.5$ ч⁻¹, $\tau = 2$ ч).

температуры конверсия возрастает и при 400°C составляет почти 100 мас. %.

Из сопоставления значений конверсий *n*-гексана в среде H_2 и без него следует, что в первом случае катализатор более активен. Возможно из-за того, что при $P = 3.0$ МПа катализатор в течение первых 2 ч опыта практически не дезактивируется. Следует отметить, что в продуктах превращения *n*-гексана в среде водорода практически отсутствуют олефины и ароматические углеводороды. Полученные результаты свидетельствуют о протекании изомеризации *n*-гексана на катализаторе 0.5Pt/HMOR-BC по классическому бифункциональному механизму [1].

В табл. 2 приведено влияние температуры на селективности образования продуктов превращения *n*-гексана в указанных выше условиях. Видно, что в области температур до 300°C катализатор активен преимущественно в изомеризации *n*-гексана. С повышением температуры увеличивается доля реакции крекинга.

Состав изогексанов, которые образуются на катализаторе 0.5Pt/HMOR-BC при различных температурах, приведены в табл. 3.

Видно, что почти 80% состава приходится на 2- и 3-метилпентаны. При повышении температуры с 250 до 350°C соотношение моно- и дизамещенных изомеров не изменяется. Дальнейшее увеличение температуры до 400°C приводит к росту вклада ре-

Таблица 2. Влияние температуры на селективности образования продуктов превращения *n*-гексана в присутствии катализатора 0.5Pt/HMOR-BC $P = 3.0$ МПа, $W = 1.5$ ч⁻¹, $\tau = 2$ ч

Температура, °C	Селективности образования (выходы на превращенный <i>n</i> -гексан), %						
	<i>i</i> -C ₄	<i>n</i> -C ₄	<i>i</i> -C ₅	<i>n</i> -C ₅	<i>i</i> -C ₆	C ₆₊	C ₁ -C ₃
250	8.0	1.5	1.1	1.8	1.0	86.0	0.6
300	8.4	1.9	1.9	2.2	1.3	84.0	0.7
350	17.8	19.8	6.2	11.4	4.5	39.8	0.5
400	43.0	21.9	9.1	7.3	5.3	8.0	5.4

Таблица 3. Состав изогексанов, образующихся при различных температурах в присутствии катализатора 0.5Pt/HMOR-BC; $P = 3.0$ МПа, $W = 1.5$ ч⁻¹, $\tau = 2$ ч

Температура, °С	2,2-Диметил-бутан	2,3-Диметил-бутан	2-Метил-пентан	3-Метил-пентан
250	12.9	7.8	52.1	27.2
300	12.5	7.0	52.6	27.8
350	13.4	6.7	51.8	28.1
400	—	—	17.5	82.5

акций крекинга и дизамещенные изомеры в продуктах каталитических превращений *n*-гексана не обнаруживаются. Следует отметить, что аналогичные результаты по качественному и количественному составу изомеров получены ранее на других каталитических системах, содержащих морденит [8, 9].

На основании анализа полученных данных можно заключить, что достаточно высокий уровень конверсии *n*-гексана при высокой изомеризирующей активности цеолитных катализаторов достигается при 300°С.

Результаты изучения влияния объемной скорости подачи сырья на конверсию *n*-гексана приведены на рис. 4а.

Видно, что увеличение скорости подачи сырья с 0.75 до 3.0 ч⁻¹ снижает общую конверсию вследствие уменьшения времени контакта сырья с поверхностью катализатора. При этом селективность образования изогексанов (выход на превращенный *n*-гексан) возрастает. Максимальный выход на пропущенный *n*-гексан наблюдается при $W = 1.5$ ч⁻¹.

Таким образом, в присутствии катализатора 0.5Pt/HMOR-BC при конверсии *n*-гексана не ниже 80 мас. % максимальная селективность образования изогексанов (рис. 4б) на уровне 84.0% достигается при 300°С и объемной скорости подачи сырья 1.5 ч⁻¹.

Каталитические свойства катализатора 0.5Pt/HMOR-BC в превращении *n*-гексана сравнивали с каталитическими свойствами гранулированного катализатора, приготовленного смешением 70.0 мас. % морденита в H-форме (модуль 10) с 30.0 мас. % AlO(OH), в пересчете на Al₂O₃, последующей формовкой, термообработкой при 600°С (AlO(OH) превращается в γ -Al₂O₃) и нанесением на полученные гранулы 0.5 мас. % Pt (далее 0.5Pt/HMOR со связующим). Из сравнения результатов, полученных на обоих образцах (рис. 4 и 5) видно, что на катализаторе 0.5Pt/HMOR-BC (рис. 4 а) те же значения конверсии *n*-гексана достигаются при больших объемных скоростях, чем на катализаторе со связующим (рис. 5а).

Следовательно, катализатор, приготовленный с использованием цеолита MOR-BC, более активный. При этом селективности образования изогексанов близки (рис. 4б и 5б).

Для оценки стабильности каталитических свойств катализатора 0.5Pt/HMOR-BC были проведены эксперименты в течение 50 ч (табл. 4).

Установлено, что при 300°С и объемной скорости подачи сырья 1.5 ч⁻¹ в течение всего испытания конверсия *n*-гексана практически не изменяется и остается на уровне 80.0–83.0 мас. %. Се-

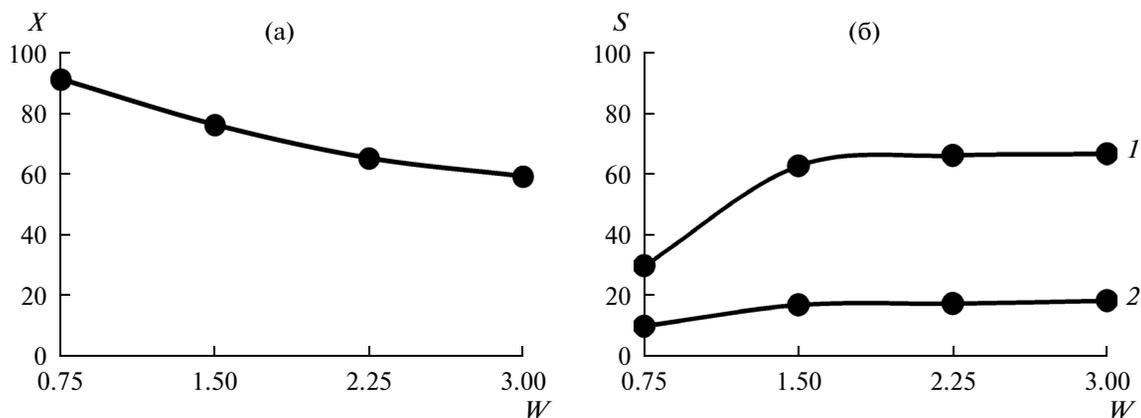


Рис. 4. Влияние объемной скорости подачи сырья (W , ч⁻¹) на конверсию (X , мас. %) *n*-гексана (а) и селективность образования (S , %) метилпентанов (б-1) и диметилбутанов (б-2) в присутствии катализатора 0.5Pt/HMOR-BC ($T = 300$ °С, $P = 3.0$ МПа, $\tau = 2$ ч).

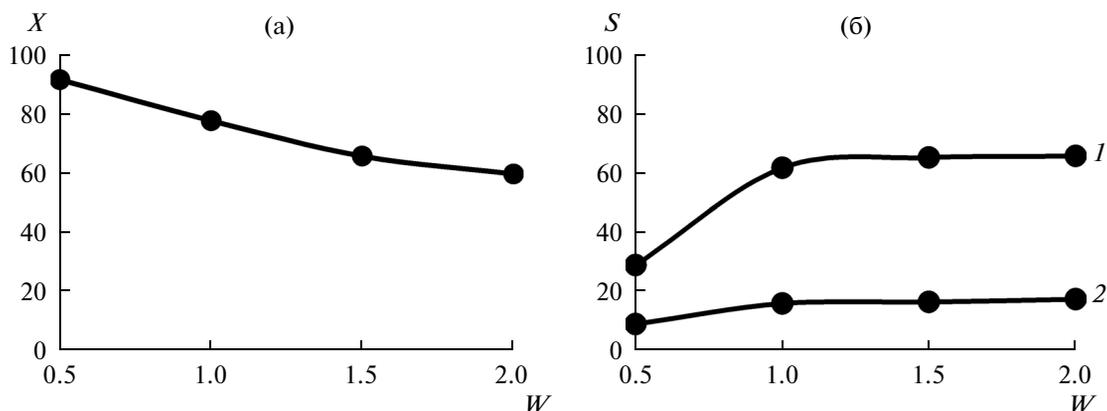


Рис. 5. Влияние объемной скорости подачи сырья (W , ч^{-1}) на конверсию (X , мас. %) *n*-гексана (а) и селективность образования изогекексанов (б-1) и диметилбутанов (б-2) на катализаторе 0.5Pt/HMOR со связующим ($T = 300^\circ\text{C}$, $P = 3.0$ МПа, $\tau = 2$ ч).

Таблица 4. Влияние продолжительности изомеризации *n*-гексана на его конверсию (X , мас. %), селективность образования изогекексанов (S , %) и выход кокса ($S_{\text{к}}$, % от массы катализатора, 0.5Pt/HMOR-БС $T = 300^\circ\text{C}$, $P = 3.0$ МПа, $W = 1.5$ ч^{-1})

Продолжительность, ч	2	10	20	30	40	50
X	82.9	80.9	81.8	83.0	81.9	82.5
S	83.5	84.2	83.0	83.4	85.5	83.1
$S_{\text{к}}$	0.01	0.02	0.02	0.03	0.03	0.03

селективность образования изогекексанов составляет 83.0–86.0%.

Таким образом, синтезированы и исследованы физико-химические свойства катализаторов на основе цеолита типа MOR-БС. Обнаружено, что при увеличении степени обмена катионов Na^+ на катионы H^+ с 0.6 до 0.93 возрастает концентрация “сильных” кислотных центров и их доступность для таких молекул, как бензол и гептан. Показано, что в отсутствие в газовой фазе водорода максимальная селективность образования изопарафинов C_4 – C_7 составляет 46.0–47.0% при конверсии *n*-гексана 74.0–76.0 мас. % при 300°C и скорости подачи сырья 1 ч^{-1} .

Установлено, что на новом катализаторе при 300°C , скорости подачи сырья 1.5 ч^{-1} и давлении водорода, равном 3 МПа, в течение 50 ч испытаний селективность образования изопарафинов C_4 – C_6 составляет около 90% при конверсии *n*-гексана 80.0–83.0 мас. %. При этом селективность образования изогекексанов составляет 83.0–86.0.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 14-03-97021) и Фонда содействия отечественной науке.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Агабеков В.Е., Сеньков Г.М. Каталитическая изомеризация легких парафиновых углеводородов // Катализ в промышленности. 2006. № 5. с. 31.
2. Ламберов А.А., Гильманов Х.Х. Модернизация катализаторов и технологии синтеза изопрена на ОАО “Нижнекамскнефтехим”, Казань: Казан. ун-т, 2012. 404 с.
3. Stocker M. Gas phase catalysis by zeolites. Microporous and Mesoporous Materials. 2005. Vol. 82. P. 257.
4. Горшунова К.К., Травкина О.С., Павлов М.Л., Кутепов Б.И. // Журнал прикладной химии. 2013 г. Т. 86. № 12. С. 1857.
5. Ахмед Канаан Рамадан. Автореферат дис. .. канд. хим. наук. Уфа, 2013. 24 с.
6. Хазипова А.Н., Павлова И.Н., Григорьева Н.Г., Кутепов Б.И., Павлов М.Л., Басимова Р.А. // Технология неорганических веществ и материалов. 2012. № 1. С. 5.
7. Исаков Я.И. // Нефтехимия. 1998. Т. 38. № 5. С. 404.
8. Савенкова И.В. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. Астрахань, 2006. 138 с.
9. Абрамова А.В. Разработка катализаторов гидрооблагораживания бензиновой фракции синтеза Фишера–Тропша. 1. Цеолитные катализаторы гидроизомеризации *n*-гексана как модельного сырья // Технология нефти и газа. 2009. № 6. С.19.