

УДК 544.473

СИНТЕЗ ТРИПТАНА ИЗ МЕТАНОЛА И ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА (ОБЗОР)

© 2016 г. С. Н. Хаджиев, М. В. Магомедова, Е. Г. Пересыпкина

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

E-mail: podlesnaya@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 03.09.2015 г.

В обзоре представлены обобщение и анализ результатов исследований в области синтеза триптана из метанола и диметилового эфира (ДМЭ). Реакция с достаточно высоким выходом триптана протекает в присутствии как гомогенных, так и гетерогенных катализаторов. Показано, что для гомогенного процесса наиболее широко используемыми являются ZnI_2 и InI_3 , для гетерогенного процесса перспективными катализаторами являются цеолитные системы на основе H-BEA и H-Y. Представлены результаты влияния природы катализатора (кислотности и структуры) на тип образующихся промежуточных соединений и механизм реакции. Рассмотрены существующие подходы для описания кинетики сложной реакции синтеза триптана и технологические аспекты реализации процесса.

Ключевые слова: высокооктановый компонент моторного топлива, триптан, триптен, механизм синтеза триптана из окисгенатов, иодиды цинка и индия, цеолитные катализаторы H-BEA, H-Y.

DOI: 10.7868/S0028242116030060

Развитие автомобильного транспорта идет в соответствии с олимпийским девизом “Citius, Altius, Fortius!” – “быстрее, выше, сильнее”. Для увеличения скорости движения машин создаются новые мощные двигатели, использующие топливо с особыми характеристиками, например с высокими антидетонационными свойствами, обеспечиваемыми включением в его состав высокооктановых компонентов. Такими компонентами являются, в частности, ароматические соединения; но повышая антидетонационную стойкость бензина, они снижают его экологические характеристики. Так, в европейских странах в рамках стандарта EN-228 жестко ограничено содержание аренов (прежде всего бензола и дурола); даже для топлива класса Евро-4 максимальное их содержание не превышает 35 мас. %.

Популярными в настоящее время высокооктановыми компонентами бензинов являются кислородсодержащие органические соединения, такие как этанол, метил-*трет*-бутиловый эфир (МТБЭ) и этил-*трет*-бутиловый эфир (ЭТБЭ), *трет*-амиловый эфир (ТАМЭ), которые не только повышают октановое число (ОЧ), но и снижают токсичность выхлопных газов за счет снижения концентрации CO. Однако и в этом случае существуют ограничения по экологическим характеристикам, связанные с ростом выбросов альдегидов и повышением эмиссии оксидов азота.

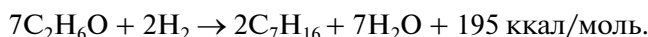
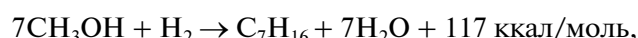
По совокупности свойств наиболее оптимальными высокооктановыми компонентами бензинов являются *изо*-парафиновые углеводороды C_5-C_8 , производство которых осуществляется в процессах изомеризации алканов C_5-C_7 и алкилирования изобутана олефинами C_3-C_4 . Именно поэтому с ростом класса бензина в нем существенно увеличивается содержание изопарафиновых компонентов. Среди изопарафинов C_5-C_8 , приемлемых по температуре кипения для вовлечения в состав бензина, наиболее высокое ОЧ, равное 112, имеет 2,2,3-триметилбутан, или триптан.

Применять триптан в составе авиационного бензина было предложено еще в 1944 г. [1]. Позднее в 1998 г. [2], для достижения моторного ОЧ в 98 пунктов его было предложено использовать в сочетании с МТБЭ. В [3] при исследовании влияния различных октано-повышающих компонентов на характеристики бензинов разного состава показано, что добавка триптана в количествах не менее 5 об. % позволяет повышать на 20–30 пунктов ОЧ по моторному методу.

Несмотря на привлекательность триптана в качестве высокооктанового компонента автомобильных бензинов, до настоящего времени не создана перспективная технология для промышленной реализации процесса, и триптан образуется в незначительных количествах на промышленных установках алкилирования изобутана олефинами C_3-C_4 (около 10 мас. % в расчете на углеводороды C_7).

В последние десятилетия ведутся исследования по синтезу триптана из оксигенатов (метанола и ДМЭ), использование которых в качестве сырья весьма привлекательно из-за наличия многотоннажных и отработанных процессов их производства.

Реакция образования углеводородов из оксигенатов является сильно экзотермической, но находится в приемлемом для промышленной реализации интервале:



Значительная часть исследований по синтезу триптилов из оксигенатов осуществлена с применением гомогенных катализаторов, преимущественно галогенидов металлов. Появление процесса конверсии метанола (Mobil Oil Corporation), а в последующем и ДМЭ (ИНХС РАН), в бензин интенсифицировало, в свою очередь, исследования, направленные на синтез триптилов (триптана и триптена) из оксигенатов на твердых цеолитных катализаторах. Полученные результаты являются ценными и указывают на практическую возможность создания приемлемой по эффективности промышленной технологии их синтеза.

В этой связи назрела настоятельная необходимость обобщения имеющихся данных по механизму, кинетике, технологическим параметрам и показателям процесса, в частности конверсии метанола и ДМЭ, как в гомогенном, так и в гетерогенном вариантах процесса.

Гомогенный процесс получения триптана

В рамках исследований по получению углеводородов из нефтяного сырья Kim L. и сотр. [4, 5] в 1977 г. обнаружили, что в процессе конверсии метанола при использовании в качестве катализатора ZnI_2 при 200°C и атмосферном давлении образуется продукт, содержащий достаточно большое количество триптана — до 49.7% в расчете на жидкие углеводороды.

Наиболее известными катализаторами синтеза триптана в гомогенном процессе являются галогениды цинка [5–8] и индия [9, 10], среди которых наиболее широко используемыми являются ZnI_2 и InI_3 . В реакции синтеза углеводородов активны также бромид и хлорид цинка, однако в случае ZnBr_2 для проведения процесса необходимы более высокие температуры ($220\text{--}235^\circ\text{C}$) [4, 11], а ZnCl_2 не способствует образованию целевого продукта [5]. Наряду с ZnI_2 в качестве катализатора может быть использован металлический цинк и его оксид [12].

Среди галогенидов индия только InI_3 проявляет активность в реакции образования триптана [9, 13] (табл. 1).

Таблица 1. Активность галогенидов индия в реакции синтеза триптана [9]

InI_3 , мол. %	InBr_3 , мол. %	InCl_3 , мол. %	Выход триптана, %
100	0	0	16.7
80	20	0	10.5
60	40	0	4.9
60	0	40	3.9
0	100	0	1.5
0	0	100	0

Вместе с тем показано [9, 14], что процесс могут катализировать иодиды других элементов (Mn, Fe, Rh, Co, Ru, Ni, Pd, Pt, Cu, Cd, Al, In, Sn), но с меньшей селективностью образования целевого продукта.

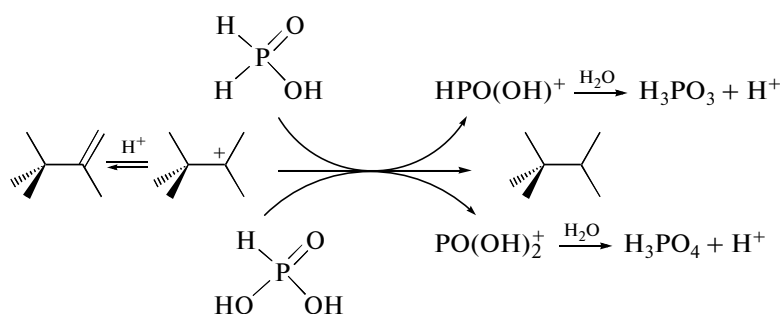
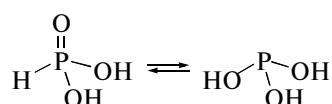
С целью увеличения производительности катализатора к смеси реагентов могут быть добавлены высококипящие соединения, в которых растворяются галогениды цинка и оксигенаты. Например, спирты $\text{C}_{10}\text{--}\text{C}_{23}$ или простые эфиры $\text{C}_{14}\text{--}\text{C}_{24}$, имеющие температуру плавления ниже, чем температура проведения процесса [15]. Парциальное давление такой добавки не должно превышать 5% от парциального давления оксигенатов. При этом общее давление процесса может достигать 80 бар. В последующих исследованиях было показано, что синтез триптилов целесообразно проводить с участием инициаторов, в качестве которых могут выступать ароматические соединения (метил-замещенные бензолы), олефины, низшие спирты (*изо*-пропанол для ZnI_2), а так же высшие спирты и алканы (2,3-диметилбутан, 2,3-диметилпентан для InI_3).

Влияние состава сырья/добавок. Первые исследования о влиянии добавок [11], проведенные Kim L. с сотр., показали, что наличие примесей в метаноле не влияет на показатели процесса, поэтому в качестве сырья может быть использован не только метанол, но и смесь метанола с ДМЭ, а также чистый ДМЭ.

Оптимальное соотношение реагента к катализатору $\text{CH}_3\text{OH}/\text{ZnI}_2$, которое обеспечивает максимальный выход триптана 20 мас. % согласно результатам [6] составляет 3.3. Увеличение концентрации метанола в смеси способствует быстрой его дегидратации в ДМЭ и воду, которая, по наблюдениям авторов, тормозит целевую реакцию синтеза углеводородов. Процесс не протекает в случае образования соли $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4\text{I}_2$.

Использование в качестве сырья ДМЭ, вместо метанола, в смеси с 30% CH_3I позволяет снизить общее количество воды в системе и за счет этого уменьшить температуру реакции до 160°C , а при добавлении инициатора и до 140°C .

Проблема торможения процесса водой была решена путем добавления в исходную смесь фосфорсодержащих соединений [7]. Показано, что при добавлении триметилфосфита $P(OCH_3)_3$ в количестве 7 мол. % от содержания метанола, выход триптилов увеличивается с 18 до 24 мас. % в расчете на углерод. Данное соединение способствует увеличению кислотности среды, изменению природы катализатора, а также является метилирующим и восстанавливающим агентом. ЯМР-спектроскопия с использованием меченного атома фосфора ^{31}P показала, что вода быстро гидролизует $P(OCH_3)_3$ с образованием фосфористой кислоты H_3PO_3 и ее монометилового эфира, которые находятся в системе в виде фосфоритных таутомеров:



Эксперименты по исследованию влияния добавок (спиртов C_2-C_4) [6] на выход триптилов показали, что количество получаемых продуктов превышает количество введенных алифатических спиртов, что обусловлено их иницирующей ролью. Наилучшие результаты по выходу триптилов были достигнуты для изопропанола в качестве инициатора. С увеличением его содержания в исходной смеси до 6% от массы метанола выход триптилов увеличивается (до 55 мг/790 мг метанола), однако при дальнейшем добавлении его в исходное сырье выход триптилов не изменялся. Авторами также отмечено, что в интервале испытанных параметров (температура $200^\circ C$, время 2–3 ч, давление до 10 бар) этанол не проявлял иницирующей роли, его добавление не приводило к увеличению выхода триптилов.

В случае Zn-металлического катализатора оптимальное соотношение CH_3OH/CH_3I , обеспечивающее максимальный выход триптана 15 мас. %, составляет 0.5–1.5 мольн. [12]. Отмечено, что увеличение доли метанола ингибирует реакцию образования триптана.

По окончании процесса в продуктах наблюдается только ортофосфорная кислота.

Наибольший выход продуктов достигается при использовании H_3PO_2 : при времени синтеза 3 ч и температуре $200^\circ C$ выход триптилов составляет 32%, а при времени синтеза 24 ч и температуре $175^\circ C$ – 36% в расчете на углерод.

При добавлении фосфорных соединений наблюдается не только увеличение выхода триптана, но и изменение в распределении углерода в продуктах: снижается доля непредельных и ароматических соединений. Это объясняется тем, что фосфорсодержащие соединения с P–H-связью являются донорами водорода для образования алканов, и, следовательно, процесс перераспределения водорода между олефинами с образованием ароматических соединений протекает слабо.

Реакция образования триптана из триптена с участием H_3PO_2 и H_3PO_3 может быть представлена [7] в виде схемы:

Влияние температуры для гомогенного катализатора ZnI_2 приведено в [8]. Авторы установили, что при повышении температуры выход триптана снижается (рис. 1).

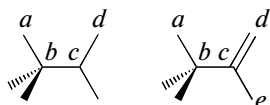
Механизм и кинетика. Первая гипотеза о механизме синтеза триптана через образование карбеноидных цинкорганических соединений, подобных реагенту Симмонса–Смита (ICH_2ZnI) предложена в работе [5] Kim L. и сопр.

В дальнейшем изучении механизма гомогенного процесса занимались две группы авторов: Walspurger S., Surya Prakash G.K., Olah G.A. – институт исследования углеводов им. Локеров, университет южной Калифорнии, США; Bergaw J.E., Nazari N. и др. – технологический институт Калифорнии, США и университет Британской Колумбии, Канада.

Катализатор ZnI_2 . Механизм образования триптана в гомофазном процессе подробно изучен Bergaw и др. в статье [6]. Особое место в их исследованиях отведено вопросу селективности образования триптилов в реакции. Было установлено, что процесс протекает в два этапа: 1) инициро-

вание – образование первой С–С-связи, лимитирующая стадия; 2) рост цепи – за счет реакций метилирования.

В соответствие с наблюдениями авторов [6], реакция начинает протекать только в случае наличия не полностью растворенных частиц катализатора в смеси или дополнительных веществ, которые являются инициаторами процесса. В качестве дополнительно введенных инициаторов могут выступать спирты, эфиры, олефины или ароматические соединения. Для определения типа промежуточных соединений и механизма метилирования олефина авторы провели опыты для смеси $^{13}\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}/\text{ZnI}_2$ при введении в систему 2,3-диметилбутена-2, 1,1,2,2-тетраметилциклопропана, а также *изо*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. По результатам, полученным с участием первых двух компонентов, было установлено, что 1,1,2,2-тетраметилциклопропан может быть промежуточным соединением синтеза при метилировании 2,3-диметилбутена-2, поскольку состав продуктов реакции для смеси $^{13}\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}/2,3\text{-диметилбутена-2}$ и $^{13}\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}/1,1,2,2\text{-тетраметилциклопропана}$ одинаков. При этом, меченные атомы углерода ^{13}C наблюдались во всех внешних положениях: *a, d* – у триптана, *a, d, e* – у триптена:



Дополнительные эксперименты с использованием *изо*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ показали возмож-

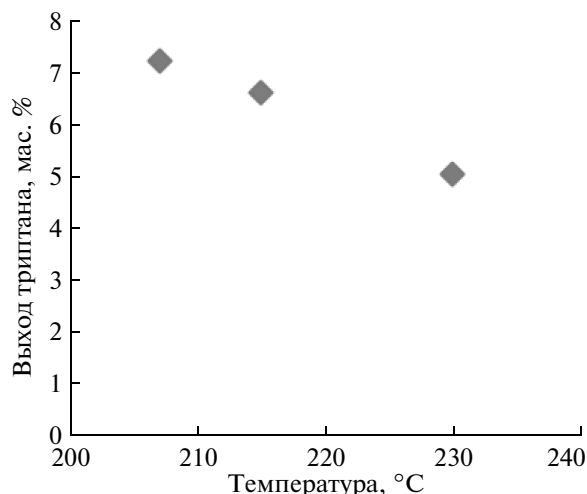
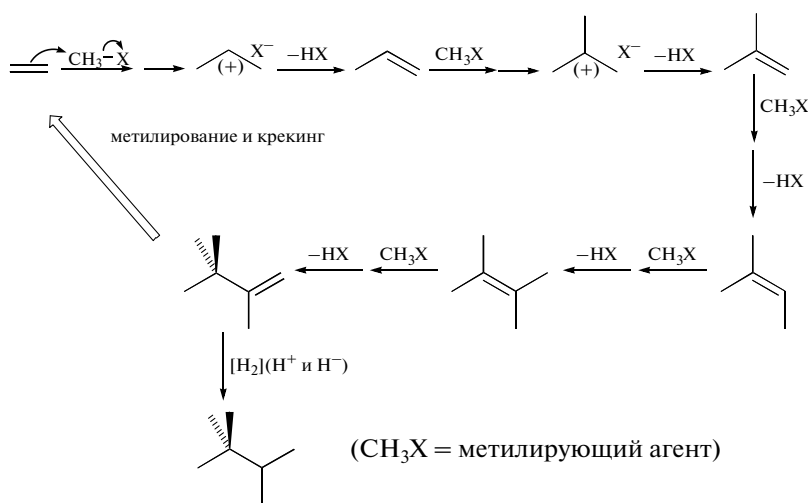


Рис. 1. Зависимость выхода триптана от температуры [8].

ность присутствия ^{13}C и во внутренних положениях триптилов – *b* и *c*.

Анализ полученных результатов, позволил авторам предположить карбокатионный механизм метилирования – образование карбокатиона с числом атомов ($n + 1$) при метилировании олефинов (n -атомов) метанолом/ДМЭ/ CH_3I . Депротонирование катиона приводит к соответствующему олефину по схеме [10] (CH_3X – метанол, ДМЭ, метилиодид):

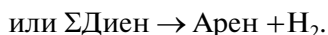
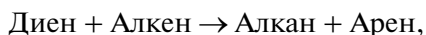
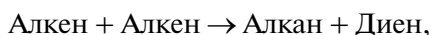


В работе [16] в опытах по метилированию *изо*-бутена, 2-метил-2-бутена, 2,3-диметил-2-бутена и триптена установлено, что скорость метилирования снижается с увеличением количества заместителей, поэтому триптен в меньшей степени

подвержен реакции метилирования, чем его низшие гомологи.

В соответствии с представленной схемой, образование алканов (в частности триптана) может происходить как в результате реакций перерас-

пределения водорода между олефинами, так и в реакциях гидрирования. С большей вероятностью в реакциях переноса водорода между олефинами, алканами и олефинами участвуют сильно разветвленные соединения :

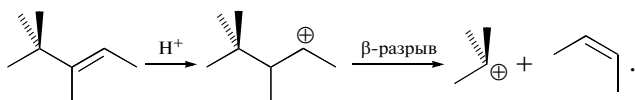


Водород в системе может присутствовать благодаря реакциям конденсации диенов, образующихся наряду с алканами. В свою очередь, получаемые ароматические соединения могут участвовать в механизме низших олефинов — hydrocarbon side-chain mechanism. Таким образом, реакционный цикл замыкается.

Однако, в работе [17] экспериментально с участием HF-SbF_5 путем ЯМР-спектроскопии было показано, что вероятность образования трипильного карбокатиона такая же как и 2,3-диметилпентильного катиона, что в два раза ниже вероятности образования остальных возможных карбокатионов C_7 . Данный результат не позволяет, исходя только из карбокатионного механизма, объяснить высокую селективность образования триптана из оксигенатов.

Кроме того, сами авторы по термодинамическим данным [18] рассчитали, что равновесная доля триптана во фракции C_7 составляет 6% при 500 К. А наблюдаемое значение соответствует селективности 18–20 %. В связи с этим, Вегсау с соавт. продолжили исследования в направлении установления причины селективного образования триптана при конверсии метанола. В [8] ими выдвинуто предположение, что возможными вторичными маршрутами образования триптана с участием ZnI_2 являются реакции крекинга высокомолекулярных олефинов $\text{C}_7\text{--C}_8$. Проведенные опыты с подачей 3,4,4-триметил-2-пентена к реакционной смеси метанола, *изо*-пропанола и ZnI_2 показали увеличение выхода $\text{C}_4\text{--C}_6$ алканов и триптилов.

Авторы [8] предположили, что на первом этапе происходит протонирование C_8 -олефина с образованием карбокатиона. В результате его β -разрыва образуется низший олефин и *трет*-бутильный катион, который, участвуя в реакции водородного переноса, образует систему *изо*-бутан/*изо*-бутилен. Синтез углеводородов C_{5+} происходит путем метилирования *изо*- C_4H_8 :



Значительного изменения выхода изобутана и триптилов при добавлении олефинов C_7 отмечено не было.

Возможность вторичных реакций для алканов, образующихся в процессе, исследована путем проведения экспериментов с $^{13}\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ и 2,3-диметилбутаном/2,2,4-триметилпентаном [8]. Меченные атомы углерода в молекулах углеводородов наблюдали либо во всех положениях, либо они полностью отсутствовали. Таким образом, было показано, что для катализатора ZnI_2 реакция метилирования алканов (триптана, бутанов и т.д.) не наблюдается.

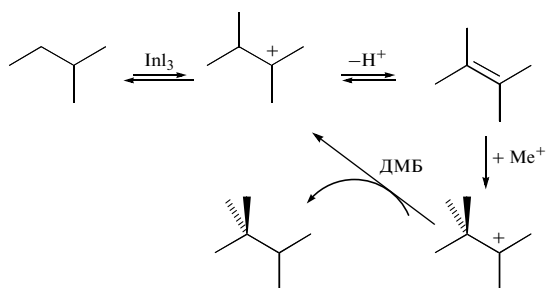
Катализатор InI_3 . В соответствии с результатами [6], условия протекания реакции для катализатора InI_3 схожи с наблюдаемыми для ZnI_2 — необходимо наличие инициатора. Ингибитором процесса метилирования является повышенная концентрация воды в системе. Авторами показано, что в отличие от ZnI_2 синтез триптана на InI_3 может быть осуществлен при более низких температурах — до 160°C . При этом в продуктах реакции наблюдается значительное количество *изо*-парафинов и аренов. Полученные результаты обусловлены большей по сравнению с цинком льюисовской кислотностью индия, которая способствует интенсификации процессов изомеризации и переноса водорода.

Роль кислотности среды в реакции переноса водорода была подтверждена путем дополнительного введения в реакцию (метанол/ InI_3) кислотных компонентов, таких как фторосодержащие соединения — фосфористой или гипофосфорной кислот. Авторы наблюдали снижение выхода триптана с одновременным увеличением выхода легких алканов. Для описания протекания реакции образования триптилов на InI_3 -катализаторе авторами так же принят карбокатионный механизм.

В работе [10] показано, что для InI_3 в качестве инициатора наряду с ароматическими соединениями, олефинами и низшими спиртами, могут быть использованы высшие спирты и алканы, например 2,3-диметилбутан (ДМБ). В ходе экспериментов с его участием (метанол : ДМБ = 1 : 1) наблюдалась полная конверсия метанола при конверсии ДМБ 20–35% в зависимости от длительности проведения эксперимента. При уменьшении исходного содержания алкана в смеси до нуля, селективность образования триптана снижалась с 19 до 12 мол. % (С), а массовое соотношение триптан/(пентаметилбензол + гексаметилбензол) уменьшалось с 3.3 до 1.2. Использование $^{13}\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ в смеси с ДМБ показало присутствие в трипильной фракции 31.6% триптанов с одним меченым атомом углерода. Таким образом, вклад реакций метилирования ДМБ в образование триптилов на InI_3 катализаторе значителен.

Вместе с тем, снижение конверсии ДМБ за счет уменьшения времени проведения процесса

(до 15 мин) или температуры синтеза (до 180°C) приводит к увеличению селективности образования триптана до 30% и снижению селективности образования ароматических углеводородов (пента- и гексаметил бензолов). Это обусловлено, вероятнее всего, снижением скорости протекания реакций изомеризации и крекинга ДМБ. Ингибирование данных реакций может быть достигнуто за счет увеличения скорости переноса водорода, что может быть обеспечено, например, путем добавления адамантана. Так, при температуре 180°C и длительности опыта 30 мин (2.04 г InI₃, метанол/ДМБ = 1) при добавлении 50 мг адамантана селективность по триптанам увеличилась с 39% до 65% в расчете на превращенный ДМБ. Предложенный в [10] механизм образования триптана из ДМБ представлен реакциями:



Как видно, на первом этапе происходит инициация процесса с участием катализатора и образованием карбениевого иона, который находится в равновесии с 2,3-диметилбутеном-2. На следующем этапе происходит метилирование олефина с получением триптильного карбокатиона, из которого в результате переноса водорода при взаимодействии с другим алканом (в большинстве случаев с ДМБ) образуется триптан.

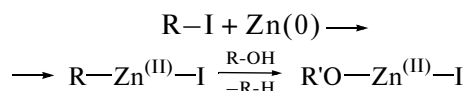
Следует отметить, что в своих работах [6, 7, 9, 10] авторы не исключают возможности повторного использования катализатора после удаления продуктов реакции из смеси; при этом отмечается, что снижение селективности образования триптана наблюдается только на пятом цикле проведения реакции.

Катализатор ZnI₂ + InI₃. Поскольку было установлено, что катализатор ZnI₂ способствует обра-

зованию триптана, а InI₃ имеет большую активность в реакции переноса водорода, то авторы [9] выдвинули гипотезу, что комбинация двух катализаторов позволит получить наибольший выход триптана. Однако синергетический эффект достигнут не был. При увеличении доли InI₃ в смеси с ZnI₂ выход триптилов снижался. Наблюдалось увеличение выхода аренов, что обусловлено способностью InI₃ к увеличению скорости их метилирования.

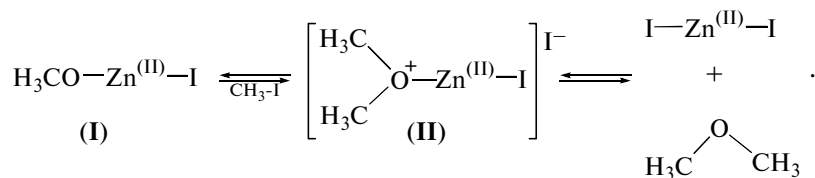
Катализаторы Zn, ZnO. Наряду с использованием галогенидов металлов в гомогенном катализе в работе S. Walspurger et al. [12] использованы металлический цинк и его оксид. Смесь, состоящую из Zn/CH₃OH/CH₃I в соотношении 1/2/3 мольн., выдерживали в стеклянной запаянной трубке при температуре 200°C в течение 3 ч. Исследователи наблюдали падение давления в системе с 39 до 35 атм через 2 ч от начала опыта. В качестве продуктов реакции они наблюдали алканы C₁–C₈ и метилзамещенные ароматические соединения – дурол, пентаметилбензол и гексаметилбензол. Выход олефинов был минимальным. Выход триптана составил 15% при полной конверсии метанола и 54.4% конверсии метилиодида.

Высокий выход алканов и концентрация метана в газовой фазе обусловлены особенностями механизма при участии металлического цинка. Авторы предположили, что на первой стадии процесса происходит внедрение цинка в связь C–I с получением алкилцинкиодида, который в дальнейшем реагирует с метанолом с образованием соответствующих насыщенных алканов и алкоксида цинка:

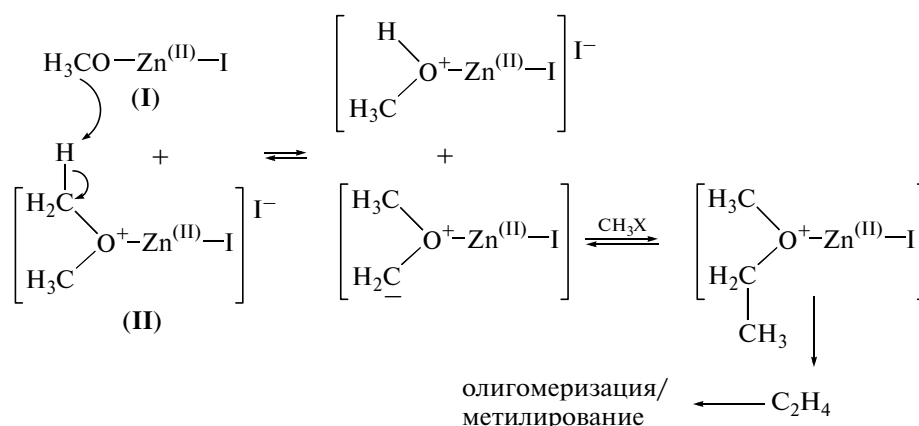


R = CH₃, C₂H₅, C₃H₇ или t-C₄H₉ и R' = CH₃
или R = CH₃ и R' = H, CH₃, C₂H₅ или C₃H₇.

В начальный момент времени в системе существует равновесие между алкоксидом цинкиодида, ДМЭ и ZnI₂, поэтому синтез катализатора происходит непосредственно в ходе реакции – *in situ*:



Образование этилена происходит в результате β -элиминирования оксониевого илида в соответствии с нижеприведенными реакциями:



В дальнейшем этилен вступает в реакции олигомеризации с образованием высших углеводов.

На основании результатов, приведенных в предыдущих работах [6, 7, 9, 10], авторы [8] предложили подходы к описанию кинетики реакции синтеза триптана из метанола с участием иодидов металлов. Как было отмечено выше, на первом этапе протекает стадия инициирования, в ходе которой образуется *n*-бутен, скорость реакции имеет первый порядок по метанолу. Образующиеся олефины C_4 – C_7 участвуют в конкурирующих реакциях метилирования с образованием наиболее разветвленного карбокатиона и переносом водорода между олефинами с образованием алкана. Выражения для описания скоростей реакций имеют вид:

$$r_M = k_{Mx} [\text{метанол}] [\text{олефин}]$$

$$r_H = k_{Hx} [\text{олефин}_x] [\text{олефин}_y],$$

где олефин_x – акцептор и олефин_y – донор водорода.

В идеальном варианте, модель должна учитывать реакцию крекинга при взаимодействии углеводов C_8 с метилирующими частицами с образованием смеси *изо*-бутена и углеводов C_5 . И для описания процесса необходимо определить 24 кинетических параметра (энергий активаций и предэкспоненциальных множителей). Как отмечают сами авторы, детальная модель является достаточно сложной для моделирования кинетики. В связи с этим, для оценки скорости образования углеводов ими предложено использовать соотношение констант скоростей метилирования k_{Mx} и переноса водорода k_{Hx} : k_{Mx}/k_{Hx} .

При расчетах авторы приняли, что данное соотношение констант скоростей и их сумма для всех

олефинов имеют одинаковое значение, определенное в ходе экспериментов с участием олефинов C_7 :

	k_{Mx}/k_{Hx}
Тетра-	16.0
Три-	6.0
Дизамещенные олефины	0.3

Таким образом, для расчетов остается определить только значения констант скоростей реакций инициирования и крекинга. Кинетическая модель и значения констант представлены в Support Information [8].

Показано, что экспериментальные результаты и результаты моделирования хорошо согласуются для значений селективности образования триптана и соединений C_8 . Наибольшее расхождение наблюдается для селективности образования олефинов, что, скорее всего, объясняется завышенным значением константы скорости переноса водорода.

Гетерогенный процесс получения триптана

По сравнению с галогенидами металлов твердые катализаторы обладают рядом преимуществ: не вызывают коррозии аппаратуры, а их применение позволяет упростить схему разделения продуктов реакции и катализатора.

В первых исследовательских работах для синтеза триптана в качестве катализатора использовались твердые кислоты, нанесенные на SiO_2 типа $H_3PW_{12}O_{40}$, $H_4SiW_{12}O_{40}$, $H_5AlW_{12}O_{40}$, $H_6C_6W_{12}O_{40}$ [19]. Однако они не проявляли достаточно высокую активность в синтезе триптана.

Позднее для синтеза триптана были применены цеолиты типа FAU и BEA, а также MWW [20, 21]. Из первой группы катализаторов предпочтительно использовать формы Y и Beta, при этом увеличение кислотности катализатора Y путем

деалюминирования позволяет значительно увеличить выход триптилов. В работе [20] показано, что степень деалюминирования должна быть оптимальной и соответствовать кислотности ультра-стабильного цеолита USY. Избыточное увеличение кислотности (VUSY-цеолита) приводит к снижению выхода триптилов.

Из второй группы катализаторов наиболее предпочтительно использовать формы MCM-22 и ITQ-2.

Цеолит может быть модифицирован гетероатомами, например P, Ga, Ti, V или Fe, в количестве менее 10 мол. % с целью повышения его кислотности и увеличения выхода триптилов [21]. В качестве промотора в состав катализатора может быть введен металл до 1.0 мол. %, при этом предпочтительно использовать цезий для цеолитов Y и Beta, медь и серебро для цеолитов MCM-22 и ITQ-2 [21].

Ahn J.H. и сотр. [22] оценили показатели работы протонных форм цеолитных катализаторов (ферронит (H-FER), морденит (H-MOR), ZSM-5 (H-MFI), Y (H-FAU, USY), Beta (H-BEA)) в процессе превращения ДМЭ при температуре 200°C и давлении ДМЭ 60 кПа. Наилучшую селективность по триптану и триптилам в соотношении 1 к 3.5 показал цеолит H-BEA, для которого общая селективность в расчете на углерод для соединений C₇ составила 30%. Было установлено, что данный катализатор с той же селективностью способствует образованию *изо*-бутана и *изо*-бутена. Таким образом, как отмечено авторами, в случае гидрирования продуктов синтеза селективность по триптану может составить 21.6% в расчете на углерод, что не

уступает показателям, достигаемым в гомогенном катализе.

Для гетерогенных катализаторов было установлено, что увеличению выхода триптана способствует наличие водорода в системе [21]. В связи с чем, с одной стороны в состав реагентов могут вводиться вещества-доноры водорода (адамantan, тетралин, гексаметилциклогексан, декалин) [23], либо металлы, активные в реакциях гидрирования, например, рутений, платина и палладий [20, 21].

Реакция синтеза триптилов на цеолитах также проводится с участием инициаторов, в качестве которых могут выступать различные спирты [20] и олефины [21]. Согласно [20] среди гомологов метанола предпочтительно использовать *изо*-пропанол (соотношение спиртов C₃/C₁ от 0.23 до 10.0), а среди олефинов – 2,3-диметил-2-бутен.

Исследование влияния температуры на селективность образования соединений C₇ в расчете на углеводороды и доли триптилов в них на катализаторе H-BEA проведено в работе [22]. Показано, что при увеличении температуры с 180°C до 220°C селективность образования углеводородов C₇ снижается с 33 до 26 мас. %. Одновременно наблюдалось снижение доли триптилов – с 88% до 75%. По результатам, представленным в работе, мы построили общий график зависимости селективности образования триптилов от температуры (рис. 2).

Позднее, эти же авторы в патенте [23] представили данные о влиянии парциального давления диметилового эфира в сырье, где было показано, что с его увеличением селективность образования триптилов увеличивается (рис. 3).

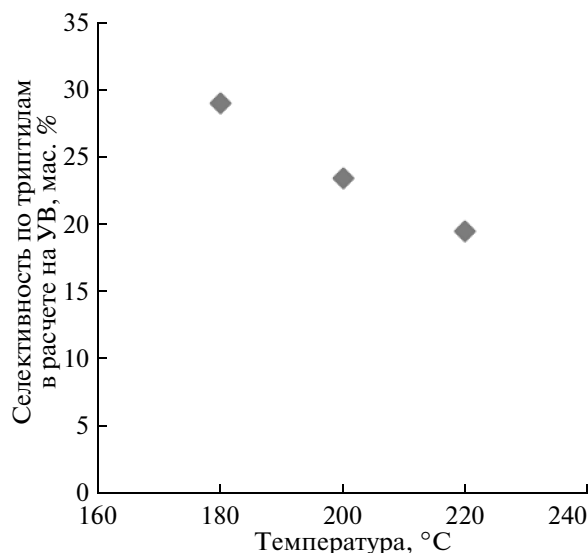


Рис. 2. Зависимость селективности образования триптилов в расчете на углеводороды от температуры.

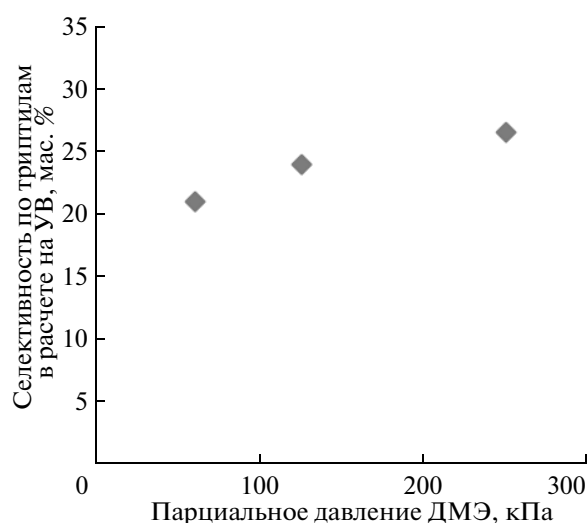


Рис. 3. Зависимость селективности образования триптилов в расчете на углеводороды от парциального давления ДМЭ.

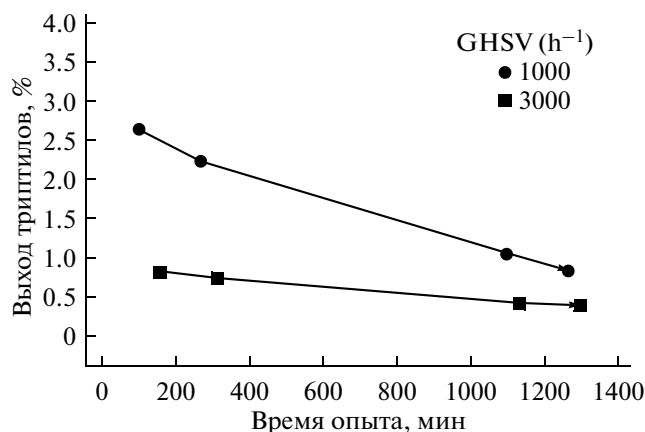


Рис. 4. Зависимость выхода триптилов от времени опыта при различных объемных скоростях подачи сырья [20].

Влияние объемной скорости подачи сырья во времени для катализатора МСМ-22 представлено в патенте [20]. Было установлено, что с точки зрения выхода триптилов проводить процесс выгоднее при скоростях менее 3000 ч^{-1} (рис. 4).

Механизм и кинетика. Основываясь на результатах исследования механизма для гомогенного катализа Версау и др. [6], группа ученых из Калифорнийского университета в Беркли (США) в составе Ahn J.H., Temel B., Iglesia E, Simonetti D.A. предложила механизм синтеза триптана из оксигенатов на цеолитных катализаторах [24, 25].

Для катализатора типа ВЕА были проведены опыты при совместной подаче ДМЭ с мечеными атомами углерода и углеводородов C_{3-8} [26]. По результатам распределения ^{13}C в продуктах реакции и на основе результатов расчета скоростей реакций метилирования, водородного переноса, изомеризации и β -разрыва, была проведена оценка вероятности их протекания (см. табл. 2). Изотопный и химический состав продуктов определяли методом ГХ с ПИ и масс-селективными детекторами. Распределение изотопов определяли на основе моделей массовой фрагментации с использованием методов деконволюции.

Было показано, что первичным продуктом реакции метилирования для смеси пропилен/ ^{13}C ДМЭ является однократно меченный *n*-бутен (преимущественно *транс*-2-бутил), который образуется в реакции метилирования пропилена (рис. 5а). В то же время для *изо*-С4 наблюдается равномерное молярное распределение соединений с различным числом меченных атомов углерода (рис. 5б). Полученный результат свидетельствует о том, что соединения *изо*-строения образуются преимущественно за счет вторичных реакций, например β -разрыва более высокомолекулярных соединений.

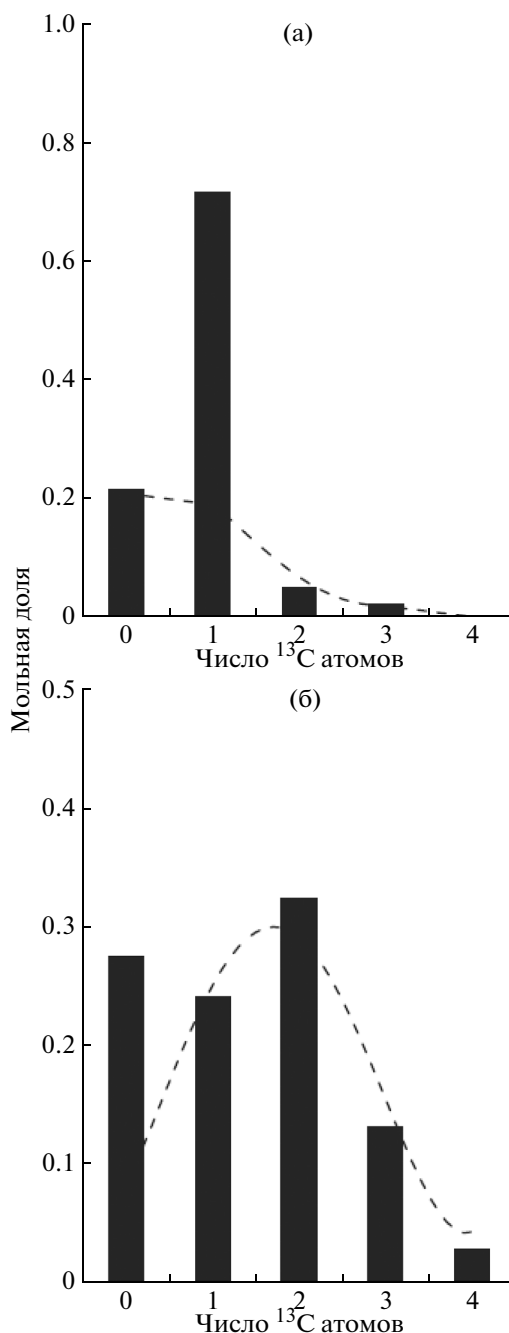


Рис. 5 Изотопное распределение *транс*-2-бутена (а) и *изо*-бутена (б), полученное в ходе экспериментов пропилен/ ^{13}C ДМЭ при времени контакта 88 с моль Al/моль входящего газа [26].

Экспериментальные данные [26] были подтверждены расчетами образующихся при метилировании пропилена кластеров, проведенными в [27, 28].

Установлено, что основным продуктом при метилировании линейных бутенов является *изо*-пентильный алкоксид, скорость образования которого из *транс*-2-бутена и 1-бутена составляет 18 и

Таблица 2. Скорости реакций метилирования, переноса водорода, изомеризации и β -разрыва для различных олефинов [26]

Олефин	Скорости реакции, мкмоль/(моль Al с)			
	метилирование	перенос водорода	изомеризация	β -разрыв
Пропилен	37.00	0.50	—	—
<i>транс</i> -2-Бутен	53.00	5.80	1.40	2.20
1-Бутен	68.00	5.90	0.90	3.50
<i>изо</i> -Бутен	33.00	38.00	0.40	3.50
2-Метил-2-бутен	56.00	21.00	0.16	0.22
2-Пентен	59.00	3.90	0.25	0.66
2,3-Диметил-2-бутен	70.00	7.40	0.73	1.00
2-Метил-2-пентен	66.00	13.00	0.2	0.80
Триптен	33.00	48.00	0.91	0.77
2,4-Диметил-2-Пентен	91.00	17.00	2.00	1.90
3,4,4-Триметил-2-пентен	25.00	0.02	—	46.00

Реакции проводили при температуре 200°C, парциальном давлении 13СДМЭ 78 кПа и олефинов 0.5 кПа.

21 мкмоль/(моль Al с), что на порядок выше скорости образования *n*-пентильного алкоксида — 0.91 и 0.76 мкмоль/(моль Al с). Таким образом, можно сказать, что реакция метилирования протекает преимущественно по внутренним атомам углерода олефинов C₄. Линейные бутены могут подвергаться реакциям изомеризации, водородного сдвига и β -разрыва, но скорость их протекания по сравнению со скоростью реакций метилирования гораздо ниже (см. табл. 2). Вероятность их протекания, оцененная авторами, составляет менее 10%.

Экспериментально установлено, что при метилировании *изо*-бутена в продуктах наблюдается только *изо*-пентильный алкоксид — скорость его образования 9.5 мкмоль/(моль Al с), по сравнению со скоростью образования неопентана — менее 1.4×10^{-3} мкмоль/(моль Al с) [24]. В отличие от линейных алкенов, *изо*-бутен обладает большей скоростью реакции переноса водорода 38 мкмоль/(моль Al с), по сравнению с *транс*-2-бутеном и 1-бутеном 5.8–5.9 мкмоль/(моль Al с) (см. табл. 2). Вероятность прекращения роста цепи за счет реакции переноса водорода в случае *изо*-бутена составляет 54%.

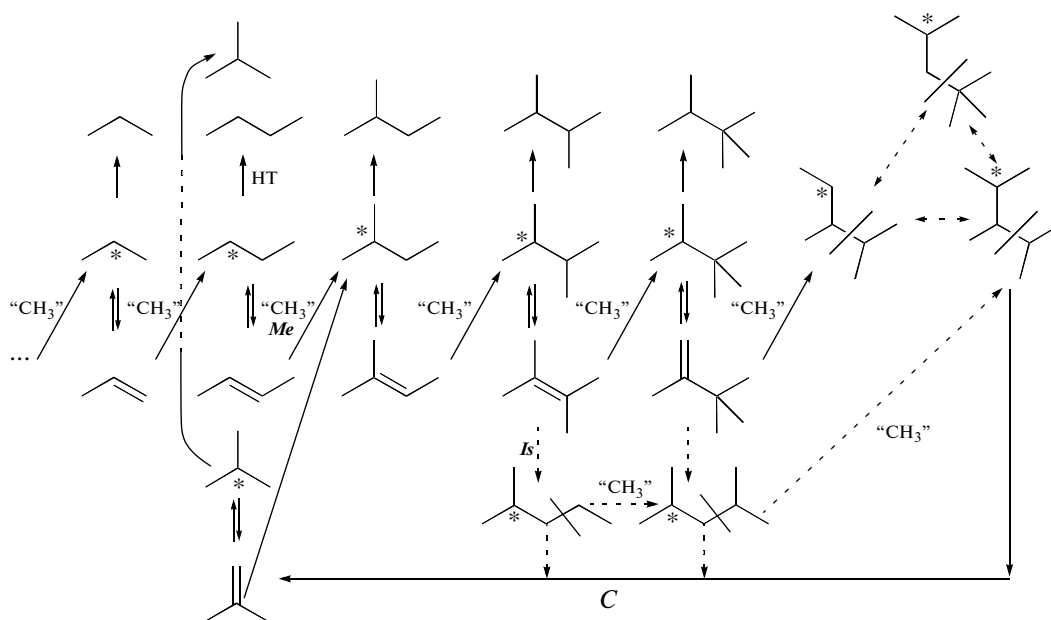
Среди монозамещенных олефинов C₅, находящихся в равновесии друг с другом, в продуктах реак-

ции в большем количестве присутствует 2-метил-2-бутен. Скорость его метилирования по вторичному атому углерода с образованием 2,3-диметилбутильного алкоксида обладает наибольшим значением 4.9 мкмоль/(моль Al с).

Дальнейшее метилирование внутренних третичных атомов олефина C₆ приводит к образованию триптийного алкоксида, скорость синтеза которого значительно выше скорости образования 2,3-диметилпентильного алкоксида, получаемого в результате метилирования концевых атомов углеводорода C₆: 49 мкмоль/(моль Al с)) против 1.5 мкмоль/(моль Al с).

Наблюдаемая скорость метилирования триптена ДМЭ с образованием 2,2,3-триметилпентенового алкоксида составляет 0.19 мкмоль/(моль Al с). Вероятность прекращения роста цепи за счет реакции переноса водорода 59%.

На основе анализа вероятности протекания возможных реакций метилирования, переноса водорода, скелетной изомеризации и β -разрыва для синтезируемых углеводородов, авторы предложили следующую общую схему получения триптана:

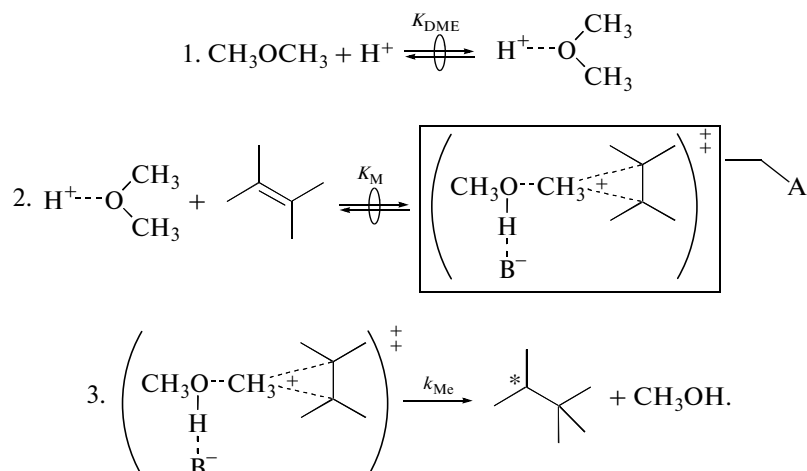


Согласно предложенному механизму, образование алканов происходит в реакциях переноса водорода, скорость которых выше для третичных алкоксидов. Например, для третичного буюксида она составляет 38 мкмоль/(моль Al с), а для вторичного — 5.8 мкмоль/(моль Al с). В соответствии с теорией карбокатионных реакций третичный карбениевый ион, образующийся при разрыве связи C—O, всегда является более стабильным по сравнению с другими. Наблюдаемая низкая скорость переноса водорода при образовании третичного карбокатиона, как, например, в случае 2,3-диметилбутоксида, может быть связана со снижением его концентрации в результате высоких скоростей метилирования.

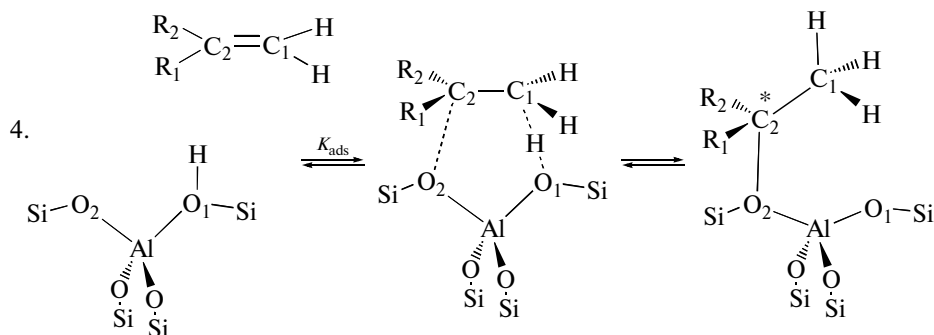
Исследованию типа и стабильности, образующихся в реакциях метилирования, изомеризации, переноса водорода переходных состояний, посвя-

щена работа [25]. Для разных кислотных катализаторов (H₃PW₁₂O₄₀/SiO₂, SiO₂—Al₂O₃, FAU, BEA, MFI) авторы изучили скорость превращения ДМЭ и состав продуктов. На основе полученных результатов они оценили влияние кислотности и топологии/структуры катализатора на скорость протекания возможных реакций.

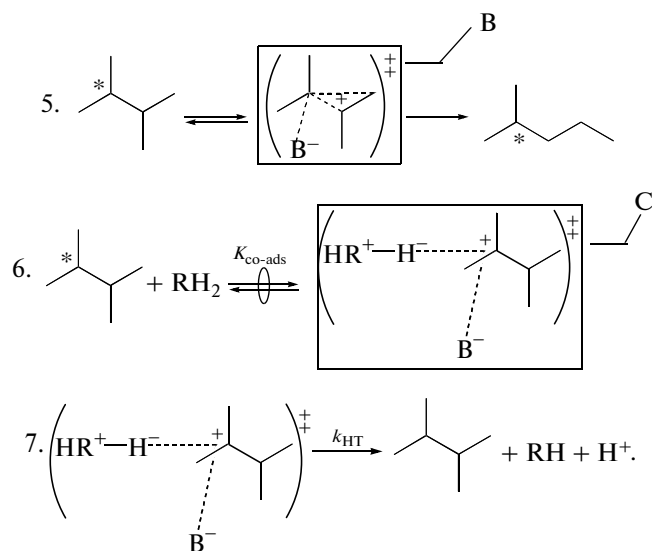
Согласно [25] механизм метилирования (см. ниже) начинается с адсорбции ДМЭ на Бренстедовском кислотном центре (стадия 1) с образованием диметилноксониевого иона. В дальнейшем ион вступает в реакцию с олефином, адсорбированным в каналах цеолита (стадия 2) [28], тем самым образуя *переходное состояние реакции метилирования А*. Одна из метильных групп ДМЭ переходит к алкену, разрывая связь C—O и образуя связь C—C (стадия 3). В ходе этого процесса образуется алкоксид — соединения помеченные на (*):



Согласно [29, 30] образование алкоксида возможно и при адсорбции олефина на бренстедовском кислотном центре:



Алкоксид может вступать в реакции изомеризации и переноса водорода через переходные состояния В и С:



Образование тех или иных переходных состояний и селективное протекание тех или иных реакций будет определяться их энергией активации, которая в соответствии с современными представлениями включает в себя: энергию депротонирования DPE ; энергию адсорбции реагентов ΔE_{ads} ; энергию протонирования газофазных реагентов E_{react} ; энергию взаимодействия между протонированными переходными состояниями и сопряженным анионом, образованными с помощью депротонирования кислоты — E_{inter} :

$$E_a = DPE + E_{react} + E_{inter} - \Delta E_{ads}$$

Для аморфных катализаторов типа $SiO_2-Al_2O_3$ ($Si/Al = 5.7$) и 5 мас. % $H_3PW_{12}O_{40}/SiO_2$ авторами [25] показано, что кислотность катализатора связана прежде всего с энергией депротонирования кислоты, а также энергией взаимодействия между катионом и анионом:

$$\frac{d(E_a)}{d(DPE)} = 1 + \frac{d(E_{int})}{d(DPE)} \quad (19)$$

Показано, что увеличение кислотности приводит к увеличению скорости превращения ДМЭ 7.3×10^{-3} против 0.37×10^{-3} моль С/[моль H^+ с] для $H_3PW_{12}O_{40}/SiO_2$ и $SiO_2-Al_2O_3$ соответственно. Т.е. увеличение кислотности катализатора приводит к уменьшению энергии депротонирования кислоты.

Вместе с тем, на $H_3PW_{12}O_{40}/SiO_2$ в продуктах реакции наблюдаются в основном *n*-бутан, и селективность образования углеводородов C_7 ниже, чем на $SiO_2-Al_2O_3$: 11 мас. % С против 14 мас. % С. Т.е., увеличение кислотности приводит к увеличению скорости реакции переноса водорода (вероятность 30%) и β -разрыва C_{8+} -углеводородов (вероятность 35%).

В реакции изомеризации образуется диалкильное циклопропано-подобное переходное состояние, на котором положительный заряд распределен по циклу [31, 32]. При образовании переходного состояния в реакции переноса водорода связь С—О в алкоксиде ослабляется и он оттягивает на себя протон от RH_2 . Этот водород распределен между донором и акцептором. Следовательно, заряд на катионе также делокализован, что снижает энергию взаимодействия E_{inter} , поскольку образуется более слабо заряженный анион.

В конечном итоге, соотношение $d(E_{inter})/d(DPE)$ имеет отрицательное значение, а энергия активации — положительное. Значит, с увеличением кислотности катализатора, для которого характерно низкое значение энергии депротонирования, энергия взаимодействия между катионом и анионом должна уменьшаться. Расчет $d(E_{inter})/d(DPE)$ с использованием модели точечных зарядов представлен в работе [19].

Для узкопористых цеолитных катализаторов на энергию активации в значительной степени влияет энергия адсорбции и энергия взаимодействия, а не энергия депротонирования [33–42]. Так, например, на цеолитах примерно равной кислотности типа FAU, BEA и MFI было показано, что скорость превращения ДМЭ по сравнению с $SiO_2-Al_2O_3$ выше: 3.3×10^{-3} , 1.5×10^{-3} и

2.1×10^{-3} моль С/[моль H^+ с], соответственно против 0.37×10^{-3} моль С/[моль H^+ с].

Расположение кислотных центров внутри каналов цеолита позволяет стабилизировать переходные состояния различных реакций ван-дер-ваальсовыми и сильными специфическими взаимодействиями с адсорбционными центрами в каналах. Чем ближе по размеру поры цеолита и переходное состояние, тем стабильнее образующийся комплекс [25].

Наибольшей вероятностью протекания реакций изомеризации обладает цеолит MFI, поскольку в узких порах цеолита может стабилизироваться мономолекулярное переходное состояние. Данный факт был подтвержден как в реакции между ^{12}C -2,3-диметилбутаном и ^{13}C -ДМЭ, где вероятность реакции изомеризации по расчетам автором составила 6%, так и в процессе превращения ДМЭ, где наблюдались примерно равные селективности образования углеводородов C_5 , C_6 , C_7 (около 18 % С) и соотношение триптилы/углеводороды C_7 равно 0.1.

Среднепористые цеолиты FAU и BEA вероятно могут стабилизировать бимолекулярные переходные состояния метилирования и переноса водорода. Для суперячейки FAU с диаметром большой полости 1.3 нм и окнами 0.74 нм [43] вероятность реакций переноса водорода составляет 20%, метилирования – около 55%. Для BEA с размерами ячеек 0.66 нм \times 0.67 нм и 0.56 нм \times 0.57 нм в диаметре [43] они составляют 7% и 67% соответственно. Наблюдаемое высокое значение вероятности реакции переноса водорода 17% для цеолитов MFI обусловлено высокой селективностью образования доноров водорода в реакциях изомеризации карбокатионов в преимущественно разветвленные третичные олефины – изогексильные, 2,4 и 2,3-диметилпентильные и изогептильные [44–46].

Увеличение скорости реакций превращения ДМЭ, как результат ван-дер-ваальсовой стабилизации переходных состояний, может быть ослаблен сопутствующим снижением энтропии переходных состояний, вызванной потерей степеней свободы внутри поры цеолита, как было показано для реакций крекинга и дегидрирования алканов на FER, MOR, MFI [33, 34, 47, 48]. Таким образом, большие скорости бимолекулярных реакций для цеолита с большими ячейками обусловлены также меньшими потерями энтропии переходных состояний.

Таким образом, кислотность и структура определяет существование и тип возможных переходных состояний для каждого углеводорода и в зависимости от их стабильности реализуются более предпочтительный путь дальнейших его превращений – изомеризации, метилирования, перенос водорода. Высокая кислотность катализатора преимущественно приводит к образованию переходных состояний с делокализованным зарядом, ха-

рактерным для реакций изомеризации и переноса водорода. Преимущественное образование соединений C_4 и C_7 на цеолитах с крупными порами обусловлено их структурой, которая позволяет стабилизировать катион переходного состояния реакции метилирования.

С целью снижения селективности образования ароматических соединений, которые являются предшественниками кокса на цеолитных катализаторах, Schaidle J.A. и сопр. [24] предложили вводить в структуру катализатора металл. При выборе элемента авторы руководствовались следующими критериями: а) он должен быть способен активировать водород при температурах гомологизации диметилового эфира, б) образовывать стабильные ионно-обменные частицы с цеолитом H-BEA, в) препятствовать гидрированию олефинов, участвующих в процессе синтеза триптана, г) способствовать дегидрированию алканов, которые в дальнейшем будут участвовать в реакциях удлинения цепи. Обозначенным условиям, по мнению авторов, удовлетворяет медь.

Экспериментальные исследования конверсии диметилового эфира в триптан были проведены при температуре 200°C и атмосферном давлении для трех катализаторов H-BEA, ox-Cu-BEA, red-Cu-BEA. Доля меди в готовых катализаторах Cu-BEA составила 4.3 мас. %. Во всех случаях конверсия ДМЭ была ниже 20%.

Исследование кислотности катализатора показало, что введение меди привело к увеличению общего числа кислотных центров с 1642 мкмоль/г для H-BEA до 1918 мкмоль/г и 2058 мкмоль/г для red-Cu-BEA и ox-Cu-BEA соответственно. Данное явление связано с увеличением числа Льюисовских центров с 92 мкмоль/г для H-BEA до 581 мкмоль/г и 1286 мкмоль/г для red-Cu-BEA и ox-Cu-BEA соответственно и незначительным уменьшением брэнстедовских центров с 1550 мкмоль/г до 1337 мкмоль/г и 772 мкмоль/г.

Скорость образования углеводородов из диметилового эфира для катализатора H-BEA по сравнению с данными [22] составляет 827 мкмоль/(с моль Al), что может быть связано с изменением содержания алюминия в цеолите.

В условиях подачи только ДМЭ активность в реакции уменьшалась в ряду H-BEA > red-Cu-BEA > ox-Cu-BEA. При добавлении водорода к сырью активность red-Cu-BEA увеличилась примерно в 2 раза, по сравнению с H-BEA. После 3 ч работы такой же активности достиг ox-Cu-BEA катализатор, что объясняется восстановлением оксида меди до металла.

Увеличение конверсии реагента не привело к изменению селективности образования углеводородов C_1 – C_7 , но доля парафинов в продуктах реакции увеличилась.

Кроме того, авторы показали, что уже при температуре 180–200°C для медьсодержащих катализа-

торов при замене водорода на дейтерий происходит обмен в гидроксильных группах цеолита. Следовательно, большая производительность катализаторов в опытах с добавками водорода объясняется не только восстановленным состоянием меди, но и активацией водорода в структуре цеолита. Данный факт подтверждается наличием дейтерия в продуктах реакции в случае использования *red*-Cu-VEA, что не наблюдалось для катализатора H-VEA.

С целью определения дегидрирующей способности самого цеолита были проведены опыты дегидрирования *изо*-бутана. Было установлено, что катализатор H-VEA становится активным только при температурах выше 500°C, в отличие от *ox*-Cu-VEA и *red*-Cu-VEA, которые вступают в реакцию дегидрирования уже при 275–300°C, что обусловлено наличием катионов меди в структуре катализатора.

Экспериментальными результатами авторы подтвердили выдвинутую ранее теорию об уменьшении количества ароматических соединений в случае использования медьсодержащих катализаторов за счет реакций переноса водорода и высокой скорости гидрирования этилена и пропилена. Однако скорость дезактивации *red*-Cu-VEA была такая же, как и для цеолита в протонной форме. А значит снижение активности катализаторов связано не только с количеством образующихся аренов.

Технологическое решение процесса

Для гомогенного процесса *Kay R.D.* и сопр. в патентах [49] предложено два варианта реактора синтеза триптана из метанола/диметилового эфира в присутствии ZnI_2 катализатора: барботажный реактор и реактор с мешалкой, конструкция которых представлена на рис. 6.

Цилиндрический барботажный реактор (рис. 6а) состоит из двух зон: зона реакции и зона разделения, которые разделены пластинами. Одна пластина наклонена под углом от 0° до 15°, вторая пластина является вертикальной хордой к реактору. Жидкие реагенты поступают в реактор снизу. Их перемешивание осуществляется за счет барботажа водородом и/или диметиловым эфиром, которые поступают в реактор также снизу. При достижении некоторого уровня “Р” смесь стекает по пластине в зону разделения двух фаз: гидрофильную, содержащую катализатор, воду, непрореагировавший метанол, и гидрофобную, содержащую углеводороды. Гидрофобная фаза выводится сбоку реактора, гидрофильная поступает обратно в зону реакции. Пар с примесями целевого продукта выходит сверху.

Перемешивание смеси реагент-катализатор в случае использования реактора с мешалкой (рис. 6б) осуществляется за счет ее вращения. Реактор также разделен на зоны реакции и разделения продуктов, осуществляемого с помощью металлической сетки. Скорость вращения мешалки не должна препятствовать разделению фаз. Подача жидкого сырья осуществляется в нижнюю часть реактора, а газообразного – сверху. Для поддержания активности катализатора конструкцией реактора предусмотрена подача йодида водорода в систему. Вывод гидрофильных продуктов осуществляется снизу реактора, гидрофобных продуктов и пара – сверху.

С точки зрения технологического решения, для обеспечения оптимальной активности катализатора авторы [49] предлагают удалять образующуюся в процессе воду с помощью осушителей: силикаты магния, молекулярные сита, цеолиты 3А и 13Х. В этом случае катализатор должен быть нанесен на носитель, например, активированный уголь (1–10 мас. % ZnI_2), и может быть использо-

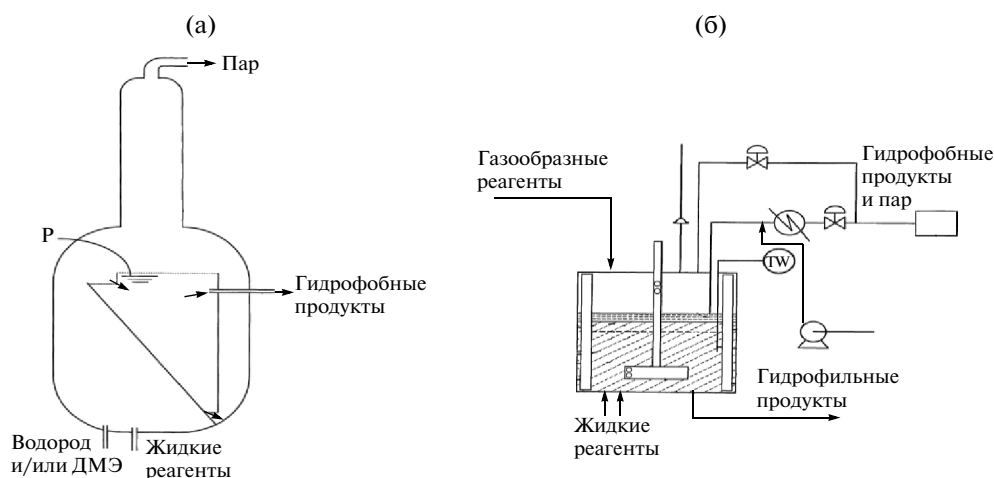


Рис. 6. Реактор синтеза триптана: а – барботажный, б – реактор с мешалкой [49].

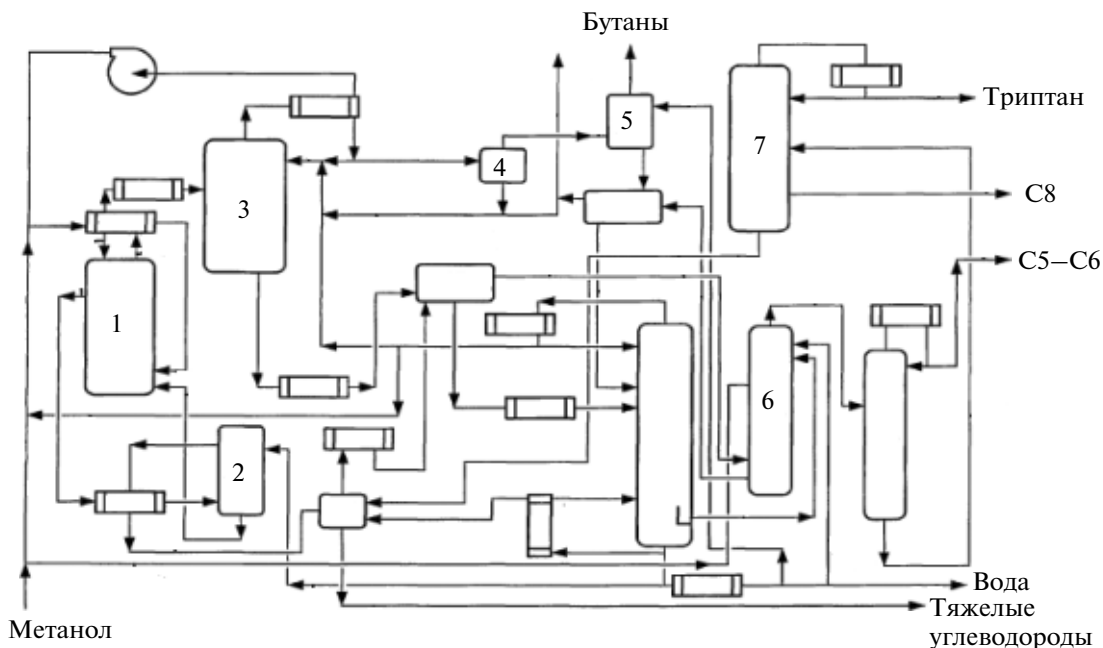


Рис. 7. Технологическая схема процесса синтеза триптана из метанола [49].

ван до четырех раз в цикле реакции без потери активности. Отработанный жидкий катализатор концентрируют с образованием твердого вещества, которое отделяют с помощью фильтрации, а раствор экстрагируют для выделения жидких органических веществ. В качестве экстрагента используют алканы C_5-C_{25} , например, гексан. В случае использования твердого катализатора его только отфильтровывают.

Одной из особенностей схемы может быть возврат в реактор образующиеся в процессе олефинов C_2-C_6 , метилзамещенных циклических, гетероциклических, ароматических и гетероароматических соединений в качестве добавок-инициаторов, что так же отмечено и в патенте [13].

Возможно осуществление дополнительного процесса гидрирования олефинов, в основном триптана, по трем схемам: (А) гидрирование после процесса разделения продуктов синтеза триптана при давлении 1–10 бар и температуре 10–50°C, (Б) гидрирование на выходе из реактора синтеза триптана, (В) совместный процесс синтеза триптана и гидрирования. Гидрирование осуществляется с использованием катализатора гидрирования, содержащего предпочтительно Ru (0.01–10 мас. %), на инертном носителе.

Особенностями технологической схемы, предложенной в [49], являются (рис. 7):

1. неполная конверсия метанола – 20–40%;
2. отмывка продукта от гомогенного катализатора оборотной водой (2) и возврат водного экстракта иодида в реактор (1);

3. выделение газовой фазы (3) (водород, ДМЭ, метилиодид и легкие углеводороды) и возврат ее в реактор;

4. наличие сепаратора (4) и промывной колонны (5) для выделения бутанов;

5. стадия очистки от диметилпентана;

6. наличие экстрактора (6) – экстрагенты (чистый метанол и вода) для выделения фракций C_5-C_8 , в том числе триптана-сырца;

7. наличие колонны выделения триптана заданного качества (7).

Для гетерогенного процесса в патентах [20, 21] предлагается совместить реакцию синтеза метанола и/или ДМЭ из синтез-газа и синтез триптана в одном реакторе: первый слой – катализатор синтеза метанола $Cu-Zn/Al_2O_3$, или $CoMoS$ – для получения смеси спиртов, второй – цеолитный катализатор синтеза триптана. Условия работы реактора: температура 250–300°C, давление 10 бар. Однако, как отмечают сами авторы, высокий выход триптилов не достигается, и выгоднее проводить процесс в двух отдельных аппаратах. При этом необходимо учитывать, что оптимальное соотношение H_2/CO на входе в реактор синтеза углеводородов должно быть менее 6.

Обобщение результатов исследований в области синтеза триптана из оксигенатов свидетельствует, что триптан может быть получен как в гомогенном, так и в гетерогенном катализе в относительно мягких условиях: при температуре 180–300°C и давлении до 1.0 МПа. Разработанные каталитические системы позволяют достичь селективности его образования 20 мас. % в расчете на углеводороды.

Предлагаемый механизм синтеза триптанов и подходы к описанию кинетики во многом пересекается с механизмом синтеза олефинов и бензинов из оксигенатов, с учетом существенного вклада реакции изомеризации и ориентированного метилирования.

Гомогенный катализ как способ синтеза триптана, несмотря на достаточно высокий выход по сравнению с гетерогенным катализом, сложен в технологическом оформлении и экологическим параметрам. В связи с чем ведутся активные исследования в области гетерогенного катализа с использованием наноструктурных цеолитных катализаторов. При этом наряду с поиском новых более активных и селективных цеолитных систем, ведется разработка эффективных реакционных устройств для реализации процесса.

Работа выполнена в рамках проекта Программы фундаментальных научных исследований Президиума РАН № 25 “Фундаментальные аспекты химии углеродной энергетики”, координатор – академик И. И. Моисеев.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kettering C.F.* / Industrial and Engineering Chemistry. 1944. V. 36. P. 1079.
2. *Clark A.Q.* / Pat. WO98/22556 (1998).
3. *Bazzani R.V., Bennet P.J., Butler G., Clark A.Q., Cooper J.H.* / Pat. WO99/49003 (1999).
4. *Wald M.M., Kim L.* / Pat. Great Britain 1547955 (1977).
5. *Kim L., Wald M.M., Brandenberger S.G.* / J. Org. Chem. 1978. V. 43. № 17. P. 3432.
6. *Bercaw J.E., Diaconescu P.L., Grubbs R.H., Kay R.D., Kitching S., Labinger J.A., Li X., Mehrkhodavandi P., Morris G.E., Sunley G.J., Vagner P.* / J. Org. Chem. 2006. V. 71. P. 8907.
7. *Bercaw J.E., Grubbs R.H., Hazari N., Labinger J.A., Li X.* / Chem. Commun. 2007. P. 2974.
8. *Hazari N., Labinger J.A., Scott V.J.* / J. of Catalysis. 2009. V. 263. P. 266.
9. *Bercaw J.E., Diaconescu P.L., Grubbs R.H., Hazari N., Kay R.D., Labinger J.A., Mehrkhodavandi P., Morris G.E., Sunley G.J., Vagner P.* // Inorg. Chemistry. 2007. V. 46. № 26. P. 11371.
10. *Bercaw J.E., Hazari N., Labinger J.A., Scott V.J., Sunley G.J.* / J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. P. 11988.
11. *Wald M.M., Kim L.* / Pat. USA 4059646 (1977).
12. *Walspurger S., Surya Prakash G.K., Olah G.A.* / Applied Catalysis A: General. 2008. V. 336. P. 48.
13. *Кей П.Д., Моррис Д.Э., Санли Д.Г.* / Патент Россия 2346921 С2 (2005).
14. *Diaconescu P.L., Grubbs R.H., Labinger J.A., Mehrkhodavandi P.* / Pat. WO 2006/023516 A1 (2006).
15. *Drent E., Werf R.P.* / Pat. USA 4249031 (1981).
16. *Mayr H., Schneider R., Irrgang B., Schaded Ch.* / J. Am. Chem. Soc. 1990. V. 112. P. 4454.
17. *Brouwer D.M.* / Recl. Trav. Chim. Pays-Bas. 1968. V. 87. P. 210.
18. *Rossini F.D., Pitzer K.S., Arnett R.L., Braun R.M., Pimentel G.C.* Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds; Carnegie Press: Pittsburgh. 1953. P. 1050.
19. *Macht J., Carr R.T., Iglesia E.* / J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. P. 6554.
20. *BP p.i.c.* / Pat. EP 2060550 A1 (2007).
21. *BP p.i.c.* / Pat. EP 2060551 A1 (2007).
22. *Ahn J.H., Temel B., Iglesia E.* / Angew. Chem. Int. Ed. 2009. V. 48 P. 3814.
23. *Ahn J.H., Temel B., Iglesia E.* / Pat. USA 2009/247803 A1 (2009).
24. *Schaidle J.A., Ruddy D.A., Habas S.E., Pan M., Zhang S., Miller J.T., Hensley J.E.* / ACS Catal. 2015. V. 5. P. 1794.
25. *Simonetti D.A., Carr R.T., Iglesia E.* / J. of Catalysis. 2012. V. 285 P. 19.
26. *Simonetti D.A., Ahn J.H., Iglesia E.* / J. of Catalysis. 2011. V. 277. P. 173.
27. *Svelle S., Arstad B., Kolboe S., Swang O.* / J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107. P. 9281.
28. *Svelle S., Tuma C., Rozanska X., Kerber T., Sauer J.* / J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. P. 816.
29. *Bhan A., Joshi Y.V., Delgass W.N., Thomson K.T.* / J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107. P. 10476.
30. *Boronat M., Zicovich-Wilson C.M., Viruela P., Corma A.* / J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. P. 11169.
31. *Natal-Santiago M.A., Alcalá R., Dumesic J.A.* / J. of Catalysis. 1999. V. 181. P. 124.
32. *Frash M.V., Kazanzky V.B., Rigby A.M., van-Santen R.A.* / J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. P. 5346.
33. *Gounder R., Iglesia E.* / J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. P. 1958.
34. *Gounder R., Iglesia E.* / Angew. Chem. Int. Ed. 2010. V. 49. P. 808.
35. *Bandiera J., Dufaux M., Taarit Y.B.* / Appl. Catal. A. 1997. V. 148. P. 283.
36. *Bandiera J., Taarit Y.B.* / Appl. Catal. 1990. V. 62. P. 309.
37. *Haag W.O.* / Stud. Surf. Sci. Catal. 1994. V. 84. P. 1375.
38. *Narbeshuber T.F., Brait A., Seshan K., Lercher J.A.* / J. of Catalysis. 1997. V. 172. P. 127.
39. *Narbeshuber T.F., Vinek H., Lercher J.A.* / J. of Catalysis. 1995. V. 157. P. 388.
40. *Wang X., Carabineiro H., Lemons F., Lemons M.A., Ribeiro F.R.* / J. Mol. Catal. A – Chem. 2004. V. 216. P. 131.
41. *Wei J.* / Chem. Eng. Sci. 1996. V. 51. P. 2995.
42. *Xu B., Sievers C., Hong S.B., Prins R., Bokhoven J.A.* / J. of Catalysis. 2006. V. 244. P. 163.
43. *Baerlocher C., Meier W.M., Olson O.H.* Atlas of Zeolite Framework types, 2001.
44. *Boronat M., Viruela P., Corma A.* / J. Phys. Chem. A. 1998. V. 102. P. 9863.
45. *Simonetti D.A., Ahn J.H., Iglesia E.* / Chem. Catal. Chem. 2011. V. 3. P.704.
46. *Boronat M., Viruela P., Corma A.* / J. Phys. Chem. B. 1999. V. 103. P. 7809.
47. *Bhan A., Gounder R., Macht J., Iglesia E.* / J. of Catalysis. 2008. V. 253. P. 221.
48. *Anderson B.G., Schumacher R.R., van-Duren R., Singh A.P., van-Santen R.A.* / J. Mol. Catal. A – Chem. 2002. V. 181. P. 291.
49. *Cook S.D., Cooper J.B., Elstner P.J., Kay R.D., Laughton A., Morris G.E., Smith S.J., Sunley J.G.* / Pat. USA 2004/133055 A1 (2004).