

СКЕЛЕТНАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ГЕПТАНОВ В ПРИСУТСТВИИ СУПЕРКИСЛОТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

А.С. Беренблюм, профессор, Е.А. Кацман, профессор,

*В.Я. Данюшевский, ведущий научный сотрудник,

*Б.П. Крымов, научный сотрудник

кафедра Физической химии, МИТХТ им. М.В. Ломоносова

Лаборатория катализа ООО «ВНИИОС-Наука»

e-mail: ayb@go.ru

Экспериментально изучена последовательность образования разветвленных изомеров при превращении *n*-гептана в жидкой и газовой фазах под действием различных жидких и твердого суперкислотных катализаторов. Найдено, что эта последовательность не зависит от фазового состояния, природы катализаторов и условий, что свидетельствует об общем механизме реакции. Превращение 2,4-диметилпентана в 2,2-диметилпентан можно объяснить промежуточным образованием циклобутильного карбокатиона.

The sequence of the formation of multi-branched heptane isomers was studied in liquid and gaseous phases over different liquid and solid superacid catalysts. It was found that this sequence does not depend on the phase state, catalyst nature, and conditions, evidencing in favor of common reaction mechanism. The 2,4-dimethylpentane transformation into 2,2-dimethylpentane can be explained by the intermediate formation of cyclobutyl carbocation.

Ключевые слова: парафин, изомеризация, механизм реакции, катализ, суперкислоты

Key words: paraffin, isomerization, reaction mechanism, catalysis, superacids

Реакция скелетной изомеризации нормальных парафинов имеет большое значение [1]. Она лежит в основе получения нефтяных углеводородных топлив с высокими эксплуатационными свойствами. Важнейшие характеристики, например октановое число бензина, цетановое число и температура помутнения керосина и дизельного топлива, их вязкость, зависят от их изомерного состава. В последнее время интерес к этой реакции возрос в связи с получением углеводородных топлив из возобновляемого сырья, которые в ряде случаев также необходимо подвергать изомеризации [2].

Хотя исследованию этой реакции посвящено достаточно много работ [1,3,4], однако детали ее механизма, особенно для парафинов C₇ и выше, еще до конца не выяснены. Для нормального бутана принято считать, что ключевым интермедиатом в его изомеризации является циклопропильный карбокатион (протонированный замещенный циклопропан), в котором и происходит изомеризация углеводородного скелета. Другими словами, вначале образуется вышеназванный карбокатион, а затем происходит разрыв в нем одной из C-C связей с образованием нового карбениевого катиона с другим строением углеводородного скелета [1,3]. Что касается более тяжелых парафинов, то, несмотря на различные исследования, включая изотопные, окончательной ясности в понимании механизма скелетной изомеризации нет.

Целью настоящей работы явилось изучение последовательности превращения различных изомеров, возникающих при изомеризации гептанов в присутствии суперкислот различной природы. Такие сведения чрезвычайно важны

при исследовании механизма этой реакции и построении ее кинетической модели.

Экспериментальная часть

Реактивы

Трифторметансульфоновая (трифликовая) кислота (ТФМСК) с содержанием основного вещества 99 % и воды менее 0.1 %, фторсульфоновая кислота (ФСК) с содержанием основного вещества 100 %, пентафторид сурьмы (ПФС) с содержанием основного вещества 99 %, хлорид алюминия (ХА) безводный с содержанием основного вещества ≥99 % применяли без дальнейшей очистки. Нормальный гептан безводный с содержанием основного вещества 99 %, осушали над металлическим натрием и перегоняли в атмосфере аргона. Триметиламмоний хлорид (ТМАХ) с содержанием основного вещества 98 % подвергали азеотропной осушке гептаном до содержания воды менее 0.05 %.

Газы

В работе применяли аргон, азот и водород марки «ОСЧ».

Катализаторы

Гомогенные катализаторы ТФМСК/ПФС и ФСК/ПФС готовили осторожным смешением заданных количеств жидких компонентов в посуде из тефлона в атмосфере аргона. Гомогенный катализатор хлоралюминатную ионную жидкость ТМАХ/ХА готовили осторожным перемешиванием заданного количества твердых компонентов в стеклянном реакторе с мешалкой в атмосфере аргона. Гетерогенный катализатор палладий на твердой суперкислоте (ПТСК) готовили по известному методу [2]. Катализатор представляет собой твер-

дую суперкислоту WO_3-ZrO_2 (соотношение окислов 3:7 по массе) [5] с нанесенным на нее палладием в количестве 0.5 масс %.

Гомогенно-каталитическая изомеризация

Реакцию проводили в металлическом автоклаве фирмы «Autoclave Engineers Inc.», объемом 50 мл, снабженном турбинной мешалкой с внешним магнитным приводом и изготовленном из стойкого к химической коррозии сплава Hastelloy. Загрузку компонентов реакционной смеси, реакцию, отбор проб, выгрузку реакционной массы проводили в атмосфере инертного газа. Точность поддержания температуры в реакторе $\pm 1^\circ C$. Реакцию проводили в кинетическом режиме при скорости вращения мешалки 1500 оборотов в минуту.

Для катализатора ТФМСК/ПФС соотношение его компонентов составляло от 4:1 до 20:1, давление от 1.2 до 11 МПа, из них водород от 0 до 11 МПа, температура от 0 до $35^\circ C$, соотношение кислотной фазы к углеводородной от 0.6 до 1.6, времена отбора проб от 0.5 до 8 часов.

Для катализатора ФСК/ПФС соотношение его компонентов составляло от 1:1 до 10:1, давление от 0.7 до 7 МПа, из них водород от 0 до 70 бар, температура от -10 до $20^\circ C$, соотношение кислотной фазы к углеводородной от 0.35 до 0.72, времена отбора проб от 0.5 до 8 часов.

Для катализатора ТМАХ/ХА соотношение его компонентов составляло от 1:1.5 до 1:1.9, давление 1.2 МПа, из них HCl от 0 до 1 бар, температура от 25 до $75^\circ C$, соотношение кислотной фазы к углеводородной 1 по объему, времена отбора проб от 0.5 до 8 часов.

Гетерогенно-каталитическая изомеризация

Реакцию проводили в проточном цилиндрическом реакторе (длина 310 мм, диаметр 7.5 мм, нержавеющая сталь, в медном блоке с электрическим обогревом, загрузка катализатора между слоями кварцевой насадки, размер частиц 1-2 мм). Точность поддержания температуры в каталитическом слое длиной около 100 мм составляла $\pm 0.5^\circ C$. Жидкие и газообразные продукты реакции разделяли в конденсаторе с водяным охлаждением.

Температура составляла от 185 до $230^\circ C$, давление от 0.2 до 1.2 МПа, время контакта от 1 до 50 секунд в расчете на газ, соотношение водорода к гептану от 2 до 16 мол/мол, в некоторых опытах водород разбавляли азотом.

Анализ

Количество жидких продуктов определяли взвешиванием, а газообразных – измерением их объема.

Анализ продуктов реакции проводили методом ГЖХ (ПИД, кварцевая капиллярная колонка длиной 50 м, диаметром 0.2 мм с жидкой фазой OV-101) на хроматографе «Кристалл 200М».

Отнесение пиков в ГЖХ конкретным изо-

мерам гептана выполняли методом хромато-масс-спектрометрии с помощью прибора «Auto-mass-150, UNICAM Mass Spectrometry Group», ионизация электронным ударом (70 эВ), колонка длиной 25 м, диаметром 0.25 мм, жидкая фаза OV-1.

Результаты и их обсуждение

Нами была изучена изомеризация гептанов с использованием различных катализаторов – жидких (трифлюоридная кислота - пентафторид сурьмы, фторсульфоновая кислота - пентафторид сурьмы, хлоралюминатная ионная жидкость в присутствии HCl и без него) и твердых (палладий на смешанных вольфрамциркониевых оксидах).

Известно, что первичными продуктами превращения *n*-гептана являются два моноразветвленных изомера в соотношении примерно 1:1 [4]. В связи с тем, что в настоящей работе получен аналогичный результат, эти данные здесь не обсуждаются.

Основное внимание было уделено последовательности превращений разветвленных изомеров. В связи с тем, что эти катализаторы характеризуются различной активностью и скоростью накопления образующихся углеводородов, для изучения превращений разветвленных изомеров строили кривые зависимости их концентраций от степени конверсии исходного *n*-гептана. Условия проведения каталитических опытов приведены в экспериментальной части.

Оказалось, что весь массив экспериментальных данных (всего было изучено 12 катализаторов при различных температурах, давлении и времени реакции, всего 115 опытов) с погрешностью 1-2 % укладывается на общие конверсионные кривые (рис. 1). Это дает основание полагать, что, несмотря на различия природы активного центра исследованных катализаторов, состава среды, гомогенных или гетерогенных условий проведения реакции в газовой или жидкой фазах, последовательность превращения изомеров, а, следовательно, и механизм, являются общими.

На рис. 2 представлены конверсионные кривые, в которых содержание разветвленных изомеров дано в мольных долях от их суммы. Такое представление экспериментальных данных позволяет наглядно проследить последовательность взаимных превращений изомеров.

Как видно из этого рисунка, на малых степенях превращения из моно-разветвленных изомеров преимущественно генерируется 2,3-DMP (диметилпропан). Отметим, что состав образующихся разветвленных изомеров существенно отличается от равновесного [4].

По мере увеличения степени конверсии *n*-гептана наблюдается увеличение доли 2,4-DMP. При этом доля других разветвленных изомеров

растет относительно мало. Со степени конверсии ~40 % начинается уменьшение доли 2,4-DMP, сопровождающееся заметным возрастанием доли 2,2-DMP, что можно объяснить превращением первого изомера во второй. Отметим, что одновременно продолжается монотонное падение доли 2,3-DMP. Вышесказанное объясняет наличие максимума на конверсионной кривой 2,4-DMP (рис. 2).

После достижения степени конверсии 80 %

резко возрастает доля 3,3-DMP. Поскольку при этом кривая для 2,2-DMP проходит через максимум, можно полагать, что 3,3-изомер образуется преимущественно из 2,2-изомера. По мере дальнейшего возрастания конверсии при резком росте доли 3,3-изомера наблюдается ускоряющийся рост доли 2,2,3-TMB (триметилбутан), который, вероятно из него и образуется. Увеличение степени конверсии выше 90 % приводит к составу, близкому к равновесию.

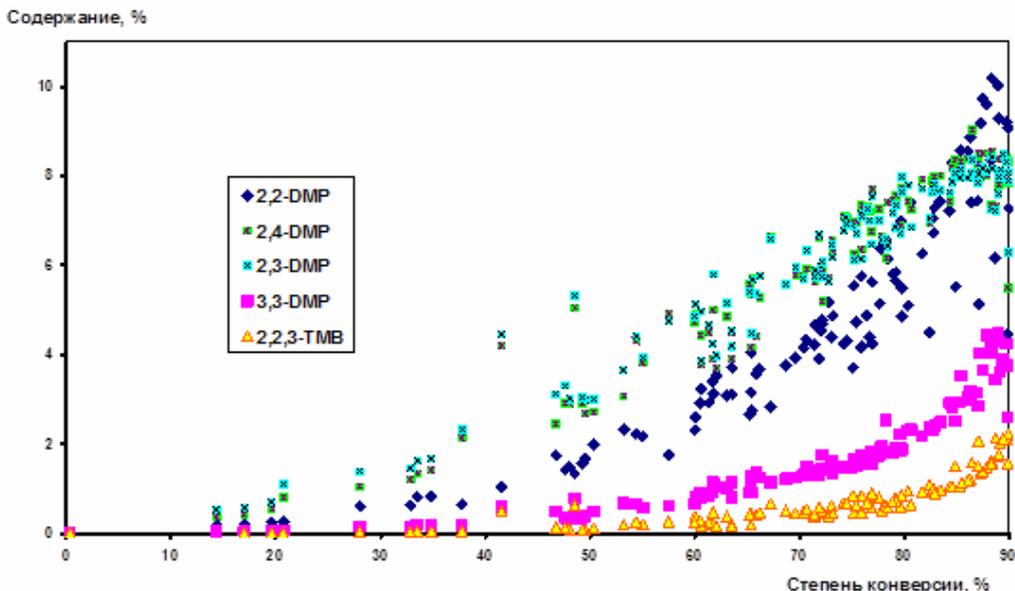


Рис. 1. Зависимость содержания разветвленных изомеров от степени конверсии *n*-гептана.

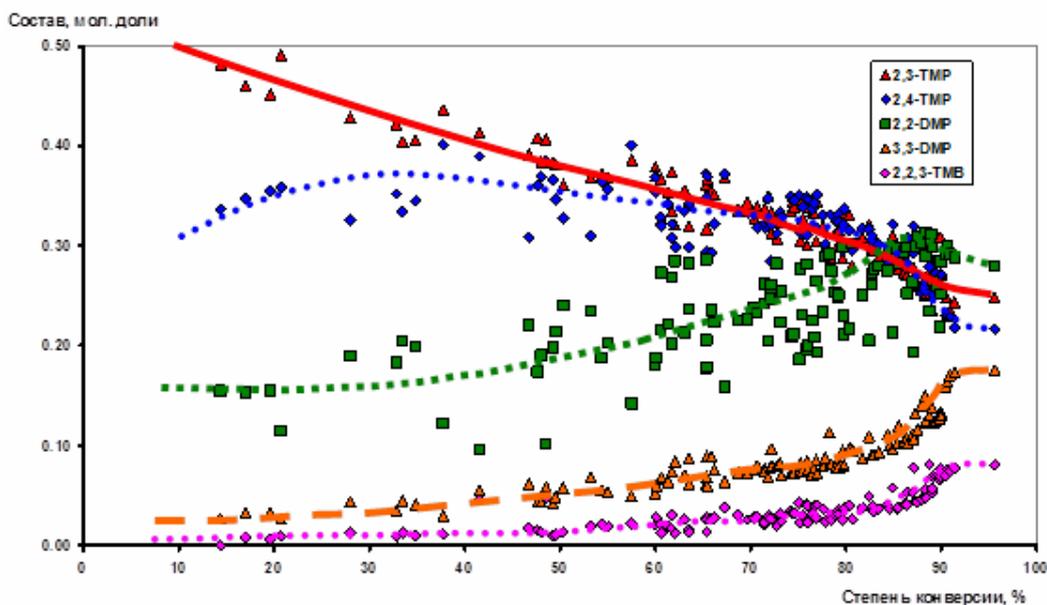


Рис.2. Зависимость состава разветвленных изомеров от степени конверсии *n*-гептана.

Эти данные позволяют предположить следующую последовательность превращений разветвленных изомеров:



Интересно отметить, что образование разветвленного изомера 2,2-DMP из 2,4-DMP трудно представить себе без участия в переходном состоянии четырехчленного цикла (точками обозначена старая связь, штрихами – новая).



Нельзя исключить, что при скелетной изомеризации более тяжелых парафинов, чем гептан, реакция скелетной изомеризации может протекать через образование 5- или 6-членных циклических карбокатионов. Образование циклических карбокатионов с длиной цикла более 3 предполагалось в [4].

ВЫВОДЫ

1. Показано, что изомеризация *n*-гептана в присутствии различных жидких и твердых суперкислотных катализаторов протекает до равновесного состава через одинаковую последовательность изомеров, невзирая на природу катализатора, условия протекания реакции и фазовое состояние. Это указывает на то, что во всех исследованных системах механизм реакции, вероятно, одинаков.

2. Наблюдаемая изомеризация 2,4-DMP в 2,2-DMP позволяет предположить, что это превращение протекает через образование циклобутильного карбокатиона.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 10-03-00156-а).

Авторы выражают благодарность член-корреспонденту РАН А.Е. Гехману за помощь при идентификации изомеров гептана.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Жоров Ю.М. Изомеризация углеводородов. Химия и технология. – М.: Химия, 1983. 304 с.
2. Беренблум А.С., Данюшевский В.Я., Кацман Е.А., Подоплелова Т.А., Флид В.Р. Получение моторных топлив из непищевых растительных масел и жиров // Нефтехимия. 2010. Т. 50. № 4. С. 317–323.
3. Ола Дж., Пракаш Г.К.С., Уильямс Р.Е., Филд Л.Д., Уэйд К. Химия гипер-координированного углерода / Пер. с англ. – М.: Мир, 1990. 336 с.
4. Петров А.А. Каталитическая изомеризация углеводородов. – М.: Изд-во АН СССР, 1960. 215 с.
5. Gillespie R.D., Xu F. Isomerization catalyst and process: пат. 7601881 США от 13.10.2009. Заявка № 12/022651 от 30.01.2008.