

Мікроімпульсна ізомеризація лінійного гексану на нікельвмісних пентасилах

Л.К. Патриляк, М.М. Крилова, А.В. Яковенко

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02660 Київ, вул. Мурманська, 1, тел.: (044) 559-70-93

У мікроімпульсній ізомеризації лінійного гексану досліджено пентасили з масовими частками нікелю 1,5, 2,0 і 3,5 %. Виявлено екстремальний характер залежностей вмісту продуктів ізомеризації від температури, пов'язаний з активізацією реакції крекінгу за підвищення температури реакції. Запропоновано шляхи утворення метану – основного продукту крекінгу на нікельвмісних каталізаторах.

У процесі первинної переробки сирової нафти одержують значну кількість низькооктанових бензинів, які неможливо використовувати як паливо в сучасних двигунах внутрішнього згорання. Одним зі способів поліпшення якості прямогонних бензинів є ізомеризація легкої бензинової фракції (початок кипіння – 70 °С), що містить переважно лінійний пентан і лінійний гексан, для одержання ізомеризату з октановими числами на рівні 80–90 пунктів [1, 2].

На сьогодні у промисловості використовують здебільшого два типи каталізаторів: хлорований платиновмісний оксид алюмінію (процес “Пенекс”) та платиновмісний цеолітний каталізатор на основі деалюмінованого синтетичного морденіту (процес “Хайзомер”). Обидва каталізатори є біфункціональними, оскільки містять кислотні активні центри та гідруюче-дегідруючий елемент – платину. Заміна дорогої платини на доступніший метал значною мірою здешевила б каталізатор. Нікель як d-елемент у періодичній системі Д.І. Менделєєва знаходиться в одній групі з паладієм і платиною й відповідно виявляє здатність до гідрування. Однак на сьогодні каталізатори з нікелем як гідруюче-дегідруючим металом є мало дослідженими стосовно ізомеризації лінійних алканів.

Використання мікроімпульсного методу для оцінювання активності цеолітних каталізаторів добре зарекомендувало себе при дослідженні як цеолітних каталізаторів крекінгу [3, 4], так і ізомеризації [5]. Ці методичні підходи дали змогу запропонувати низку механізмів реакцій: крекінгу кумолу на фожазитах, ізомеризації гексану на паладійвмісних цеолітах. Отримані дані добре корелюють із результатами випробувань у проточних системах.

Метою цієї роботи було оцінювання особливостей перебігу ізомеризації лінійного гексану в мікроімпульсному режимі на пентасилах із малим вмістом нікелю як потенційним заміником дорогої платини чи паладію.

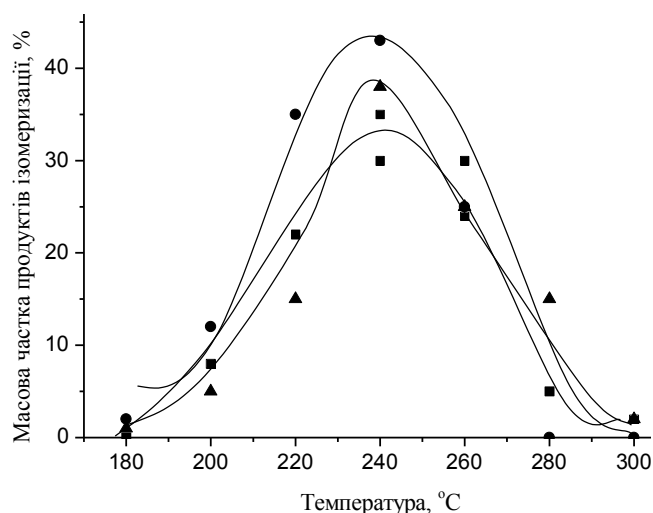
На основі цеоліту типу пентасилу (цеоліт ЦВМ ви-

робництва АТ “Сорбент”, Нижній Новгород, РФ, ТУ 38.102168-85, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 41$) отримано водневу форму триразовим обміном іонів натрію на катіони амонію з подальшим термічним розкладанням останніх за 550 °С. На водневу форму НЦВМ наносили нікель масовою часткою 1,5; 2,0 та 3,5 % просочуванням водним розчином нітрату нікелю й наступним випарюванням. Нікель відновлювали до металічного стану в середовищі водню за 380 °С протягом 6 год.

Зразки протестовано в ізомеризації *n*-гексану [5] із використанням установки на основі хроматографа “Цвет-104” з полуменево-іонізаційним детектором, дообладнаного мікрореактором, вмонтованим на місці випаровувача. Газом-носієм слугував водень. Лінійний гексан дозували імпульсно за допомогою мікрошприца (1 мкл) через полісиліконову мембрану у верхній частині реактора. Продукти та неперетворений гексан виморожували у сталевому вловлювачі, розміщеному на виході з реактора, та охолоджуваному рідким азотом. Після витримки протягом 10 хв зібрані продукти із застосуванням температурного удару (портативна піч, 200 °С) переводили на аналіз у капілярну колонку (завдовжки 50 м, внутрішнім діаметром 0,25 мм) зі скваланом як нерухома фаза. Реакцію проводили за температури 180–300 °С. Основними продуктами перетворення були ізомери нормального гексану – 2-метилпентан (2-МП) і 3-метилпентан (3-МП), а також продукти крекінгу C_1 – C_5 , серед яких переважав метан.

Залежність вмісту продуктів ізомеризації від температури реакції ілюструє рисунок. Для всіх трьох зразків криві мають екстремальний характер, чого не спостерігали раніше на паладійвмісних цеолітах [5, 6] у цьому температурному діапазоні, що, очевидно, пов'язано з різкою інтенсифікацією після досягнення певної температури процесу крекінгу, який починає домінувати над ізомеризацією.

Найвищу активність у поєднанні із селективністю мав зразок, що містив 2 % нікелю (таблиця). За температур 220 і 240 °С він виявляв селективність за ізоме-



Вміст розгалужених алканів в продуктах перетворення на нікельвмісних пентасилах (● – 2%NiHCBM, ■ – 3,5%NiHCBM, ▲ – 1,5% NiHCBM)

рами 100 і 82 % при 35 і 53 % конверсії лінійного гексану. Деяко гірші результати за цих же температур отримано для зразка з вмістом нікелю 1,5 % – селективність 90 і 75 % за конверсії 29 і 40 %. Зразки із вмістом нікелю 3,5 і 10 % (останній досліджено раніше [6]) ще більше поступались за селективністю ізомеризації при 220–240 °C.

На паладійвмісному пентасилі раніше в мікроімпульсному режимі було отримано високі селективності за відносно невисокої активності за температур до 280 °C [6]. Фактично за 280 °C крекінг лише починав виявлятися, тобто нікельвмісні зразки починають працювати за нижчих температур і демонструють більше утворення ізомерів гексану вже за 200–220 °C. Вищий вміст нікелю знижує оптимальні температури перебігу процесу: для 1,5–2,0 % нікелю – 240 °C, для 10 % – 230 °C. Не виключено, що це пов'язано з підсиленням нікелем кислотності бренстедових кислотних центрів, однак це має й побічну дію: одночасно за нижчих температур інтенсифікується також і крекінг, який переважає ізомеризацію вже з 260 °C, тоді як на паладійвмісному зразку кількість продуктів крекінгу за 260 °C ще дуже низька (близько 5 %), а за 280 °C зростає всього до 12 %.

Отже, серед особливостей перебігу ізомеризації лінійного гексану на нікельвмісних цеолітах на відміну від паладійвмісних зразків слід виділити, по-перше, початок процесу за нижчих температур, по-друге, екстремальність залежностей вмісту ізомерів від температури, а також сильнішу інтенсифікацію крекінгу внаслідок можливого посилення нікелем кислотності каталізатора.

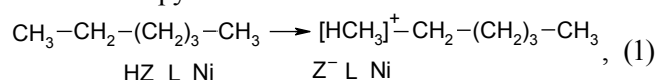
Оцінимо адекватність запропонованого раніше для паладійвмісних цеолітів механізму реакції ізомеризації для випадку нікельвмісних цеолітів [5, 6]. Згідно з ним,

Мікроімпульсне тестування каталізаторів на основі пентасилу в ізомеризації *n*-гексану

Температура, °C	Конверсія, %	Селективність процесу за ізомерами, %
1,5 % NiHCBM		
180	–	–
200	8	100
220	29	90
240	40	75
260	80	37
280	90	5
300	92	2
2 % Ni HCBM		
180	2	100
200	12	100
220	35	100
240	53	82
260	80	31
280	85	0
300	–	–
3,5 % NiHCBM		
180	1	100
200	5	100
220	16	94
240	40	76
260	65	30
280	70	14
300	90	2
10 % NiHCBM [6]		
180	5	100
200	15	100
220	35	86
230	45	78
240	60	58
260	80	12,5
280	100	0
PdHCBM [6]		
180	0	100
200	3	100
220	5	100
240	12	100
260	19	95
280	25	88

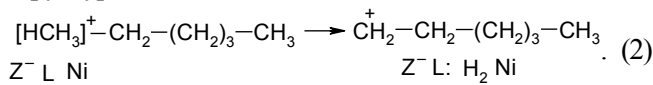
для реалізації ізомеризації необхідні активні центри, що поєднують в собі кислотні центри Бренстеда та Льюїса, а також гідруюче-дегідруючі центри.

Як і в разі паладійвмісних цеолітів першою стадією буде активація молекули гексану протонуванням за метильною групою:

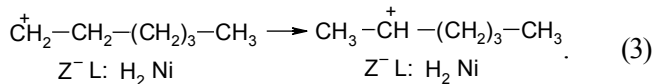


де HZ, L – бренстедовий та льюїсовий кислотні центри відповідно.

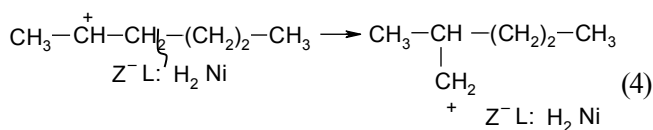
Далі льюїсовий кислотний центр у поєднанні з гідруюче-дегідруючим центром (Pd або Ni) елімінує два атоми водню від пересиченої пентакоординованої структури:



За порівняно слабких кислотних центрів каталізатора протон на карбокатионі стадії (1) може переміщуватись лише на другий С-атом [7]:

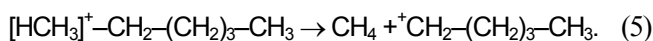


Утворений вторинний карбокатион може ізомеризуватись через попередній β-розпад [8, 9] до прекурсора 2-МП:

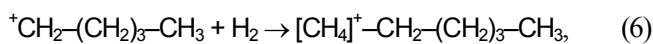


За наявності сильніших кислотних центрів можливе зміщення заряду і на третій атом вуглецю, подальші перетворення якого призведуть до виникнення прекурсора 3-МП. Наведені схеми цілком відбивають утворення основних продуктів ізомеризації гексану на нікельвмісних пентасилах – 2-МП і 3-МП. Однак при цьому утворюється значна кількість і продуктів крекінгу, серед яких домінує метан, чого не спостерігали на паладійвмісних цеолітах.

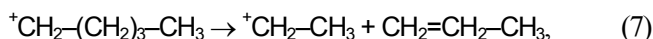
Виділення ж метану можливе в результаті безпосереднього розпаду первинного неklasичного карбокатиона стадії (1) за α-правилом:



Класичний карбокатион C₅H₁₁⁺ у середовищі водню далі гідрується до неklasичного



і розпадається з відщепленням метану та утворенням неklasичного C₄H₉⁺ і т.д. Цим і може бути спричинена значна кількість метану в газах крекінгу, тоді як за відсутності нікелю гідрування карбокатиона C₅H₁₁⁺ не відбувалося б, а класичний карбокатион міг розпастися лише за β-правилом:



тобто в продуктах крекінгу були б належним чином представлені вуглеводні C₂ і C₃ як це відбувається за крекінгу n-гексану на кислотних цеолітах. Отже, якщо

бренстедові кислотні центри є відносно слабкими, то вони уможливають елімінування водню льюїсовим кислотним центром та гідруюче-дегідруючому металом (нікелем чи паладієм), що веде до подальшого утворення продуктів ізомеризації. Якщо ж бренстедові кислотні центри сильніші, то відбувається безпосередній α-розпад (стадія 5) без елімінування водню з утворенням метану як продукту крекінгу.

Отже, масова частка нікелю 2 % найліпше забезпечує необхідну силу кислотності бренстедових центрів каталізатора й потрібну кількість гідруюче-дегідруючих центрів. Водночас вміст металу 3,5 та особливо 10 % відчутно активізують процес крекінгу і падіння селективності за ізомерами гексану.

Таким чином, запропонований раніше механізм ізомеризації n-гексану на паладійвмісних цеолітах є адекватним і на нікельвмісних цеолітах, однак нікель на відміну від паладію істотно посилює кислотність бренстедових центрів, наслідком чого, по-перше, є зміщення процесу ізомеризації в бік нижчих температур і, по-друге, посилення крекінгу за нижчих температур.

Публікація містить результати досліджень, проведених за грантом Президента України за конкурсним проектом Ф74/117-2017 Державного фонду фундаментальних досліджень.

1. Егизаров Ю.Г., Савчиц М.Ф., Устиловская Э.Я., *Гетерогенно-каталитическая изомеризация углеводородов*, Минск, Наука и техника, 1989.
2. Yasakova E.A., Sitdikova A.V., Achmetov A.F., *Oil and Gas Business*, 2010, **1**, 3–18.
3. Patrylak L., *Adsorption Sci. and Technol.*, 2000, **18** (5), 399–408.
4. Патриляк Л.К., Тарануха О.М., Патриляк К.І. и др., *Катализ и нефтехимия*, 2001, (7), 9–12.
5. Патриляк Л.К., Манза И.А., Выпирайленко В.И. и др., *Теорет. и эксперим. химия*, 2003, **39** (4), 255–259.
6. Патриляк Л.К., *Дис. докт. хім. наук*, Київ, 2006.
7. Патриляк К.И., Патриляк Л.К., Манза И.А., Тарануха О.М., *Нефтехимия*, 2001, **41**, 417–429.
8. Patrylak K.I., Bobonych F.M., Voloshyna Yu.G. et al., *Catal. Today*, 2001, **65** (2–4), 129–135.
9. Патриляк Л.К., Бартош П.И., *Теорет. и эксперим. химия*, 2003, **39** (3), 172–178.

Надійшла до редакції 19.10.2017

Микроимпульсная изомеризация линейного гексана на никельсодержащих пентасилах

Л.К. Патрляк, М.Н. Крылова, А.В. Яковенко

*Институт биоорганической химии и нефтохимии НАН Украины,
Украина, 02660 Киев, ул. Мурманская, 1, тел.: (044) 559-70-93*

В микроимпульсной изомеризации линейного гексана исследованы пентасилы с содержанием никеля 1,5, 2,0 и 3,5 % мас. Найден экстремальный характер зависимостей содержания продуктов изомеризации от температуры, связанный с активацией реакции крекинга при увеличении температуры реакции. Предложены пути образования метана – основного продукта крекинга на никельсодержащих катализаторах.

Micropulse isomerization of linear hexane over nickel-containing pentasiles

L.K. Patrylak, M.M. Krylova, A.V. Yakovenko

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,
1, Murmanska Str., Kyiv 02660, Ukraine, Tel.: (044) 559-70-93*

In micropulse isomerization of linear hexane pentasiles with a nickel content of 1.5, 2.0 and 3.5 wt. % have been studied. The extreme nature of the dependences of the isomerization products on temperature is found, which is associated with the activation of the cracking reaction with increasing reaction temperature. The ways of methane formation – the main product of cracking over nickel-containing catalysts – are proposed.