

УДК 541.183

Изомеризация н-гексана в присутствии суперкислотных катализаторов на основе сульфатированного диоксида циркония

К. И. Патриляк, В. В. Брей*, А. В. Мележик*, Н. Н. Левчук

Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
ул. Мурманская, 1, 02094, Киев, Украина

*Институт химии поверхности НАН Украины,
ул. Генерала Наумова, 17, 03164, Киев, Украина

Синтезированы суперкислотные гранулированные катализаторы на основе сульфатированного диоксида циркония, содержащие в качестве связующего высокодисперсный пирогенный диоксид кремния (аэросил). Оптимальная активность (конверсия н-гексана 77–81 %) при высокой селективности по изомерам гексана (98–92 %) наблюдается для композиционного катализатора, промотированного 0,5% платины при температурах 225–250 °C.

Изомеризация линейных алканов $C_5 - C_6$ лежит в основе одного из основных процессов нефтепереработки. Получаемую смесь разветвленных изомеров используют в качестве высокооктановых добавок к моторным топливам. Процесс реализуют в присутствии кислотных бифункциональных катализаторов на основе водородной формы морденита [1] или хлорированного оксида алюминия [2], содержащих в качестве дегидрирующе-гидрирующих компонентов платину или палладий.

Катализаторы на основе морденита работают при температурах 250–300 °C, что снижает выход разветвленных изомеров по термодинамическим причинам. Использование хлорированного оксида алюминия позволяет проводить процесс при сравнительно низких температурах (130–180 °C) с высокими выходами изомеров. Однако этот катализатор весьма чувствителен к примесям воды и серы.

В последние годы в качестве перспективных “экологически благоприятных” катализаторов изомеризации н-алканов интенсивно изучаются системы на основе сульфатированного диоксида циркония, который характеризуется наличием суперкислотных бренстедовских центров [3–12]. Эти центры образуются при обработке ZrO_2 растворами серной кислоты или сульфата аммония с последующим кальцинированием

образцов при 550–650 °C. Активность катализаторов на основе ZrO_2/SO_4 существенным образом зависит от условий получения исходного гидроксида циркония, условий его сульфатирования, сушки и прокаливания [3, 5, 8]. Сульфатированный ZrO_2 эффективно катализирует изомеризацию н-бутана при 200–220 °C сам по себе [5, 12], тогда как для изомеризации н-гексана при близких температурах требуется дополнительное его промотирование платиной [4, 12]. Металлы платиновой группы, помимо увеличения активности, повышают, наряду некоторыми оксидами [4, 6, 9, 10], устойчивость сульфатированного ZrO_2 по отношению к водяному пару. Наиболее изучены смешанные получаемые золь-гель методом сульфатированные $ZrO_2 - SiO_2$ системы [9, 10].

В настоящей работе для получения подобных систем мы использовали высокодисперсный пирогенный кремнезем. В статье описаны методики получения $ZrO_2/SO_4/Pt$ (Pd) и $ZrO_2/SiO_2/SO_4/Pt$ (Pd) систем, а также приведены данные по их активности в реакции изомеризации н-гексана.

Эксперимент

1. Приготовление катализаторов. Образцы гидроксида циркония получали гидролизом хлористого цирконила марки “хч” растворо

аммиака. В круглодонную колбу, снабженную мешалкой, помещали 30 г $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ и 600 мл H_2O . При 50–60 °С и непрерывном перемешивании добавляли 15 мл 13,5М аммиака в 30 мл воды в расчете 2 моля NH_3 на 1 моль $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$. Значение pH образующейся суспензии гидроксида циркония составляло 8,0 в соответствии с рекомендациями [5]. Суспензию перемешивали 2 ч при 50 °С, после чего отфильтровали на воронке Бюхнера. Осадок после промывки порциями горячей воды (1 л) сушили в течение суток при 100 °С. Полученный продукт отвечал составу $ZrO_2 \cdot (1,8-2,0) H_2O$. Дальнейшая сушка продукта при 180 °С сопровождается дегидратацией с образованием $ZrO_2 \cdot 0,2H_2O$.

Системы ZrO_2-SiO_2 готовили растиранием в ступке высушенного при 100 °С гидроксида циркония с небольшим количеством воды и последующим добавлением аэросила А-300 в количестве 50 % масс. Из полученной пасты формовали цилиндрические гранулы диаметром 1 мм, которые сушили 2 ч при 120 °С.

Нанесение платины и палладия проводили пропиткой образцов растворами H_2PtCl_6 и $Pd(NO_3)_2$ из расчета 0,5 % масс. Pt (Pd). Образцы высушивали в течение 2 ч при 120 °С. Палладий-содержащие образцы вначале сушили в эксикаторе над едким натром, поскольку быстрое высушивание приводит к неоднородному распределению Pd^{2+} по массе образца. Восстановление ионов палладия проводили в токе СО при 150 °С.

Сульфатирование полученных образцов проводили по следующей методике. Высушенные образцы смешивали с растворами серной кислоты из расчета примерно 0,18 моль H_2SO_4 на 1 моль ZrO_2 . Концентрацию кислоты подбирали так, чтобы раствор впитался в образец (3,3 мл 2,33М H_2SO_4 на 6 г гидроксида циркония, 8,4 мл 0,5М H_2SO_4 на 7 г ZrO_2-SiO_2). Образцы сушили в течение 2 ч при 120 °С. На заключительной стадии образцы в течение 2 ч прокаливали на воздухе при 600 °С.

2. Характеристика катализаторов. Рентгенограммы синтезированных образцов снимали на дифрактометре ДРОН-1М. Удельную поверхность измеряли по стандартному методу низкотемпературной десорбции аргона. Кислотность образцов тестировали в реакции дезалкилирования кумола с применением методики термопрограммированной реакции с масс-спектрометрическим контролем продуктов реакции. Образцы массой 4–8 мг помещали в кварцевую кювету и вакуумировали при 250 °С (в случае морденита – при 450 °С). Адсорбцию кумола проводили при 30 °С. После вакуумирования образцов кювету подсоединяли к напускной системе масс-спектрометра МИ-1201 и при линейном повышении температуры (обычно 10 К · мин⁻¹) параллельно регистрировали осколочный ион $C_6H_5^+$ (77 а.е.м.) и образующийся бензол (78 а.е.м.).

3. Каталитическое тестирование. Образцы испытывали в реакции изомеризации н-гексана на проточной установке [1]. Катализатор (фракция 0,5–1 мм, 4 см³) помещался в изотермическую часть реактора и активировался 1 ч при 150 °С в токе аргона. Затем образцы выдерживались 1 ч при 250 °С в токе водорода для восстановления платины (палладия). Далее устанавливали рабочую температуру, повышали давление водорода в реакторе до 3 МПа и подавали н-гексан с объемной скоростью 1 ч⁻¹ ($H_2 : C_6H_{14} = 1:1$). Пробы продуктов отбирали после 1 ч работы при заданной температуре. Анализ продуктов проводили на газовом хроматографе "Хром-4" с применением пламенно-ионизационного детектора и капиллярной колонки длиной 50 м и диаметром 0,25 мм с неподвижной фазой динонилфталата.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены рентгенограммы исходного и сульфатированного диоксида циркония. Прокаливание несulfатированного образца при 600 °С приводит к образованию моноклинной модификации ZrO_2 . При этом

Интенсивность, отн. ед.

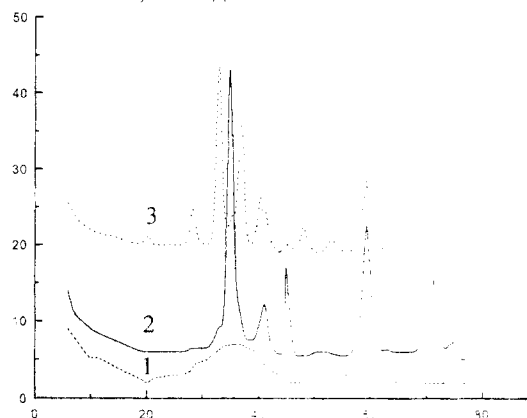


Рис. 1. Дифрактограммы образцов гидроксида циркония и образующегося при его прокаливании диоксида циркония: 1 — гидроксид циркония, высушенный при 100 °С, 2 — сульфатированный диоксид циркония, прокаленный при 600 °С, 3 — несulfатированный диоксид циркония, прокаленный при 600 °С.

удельная поверхность образца снижается от 230 до 40 м²/г. Для сульфатированного образца при такой же температуре прокаливании характерно образование преимущественно метастабильной тетрагональной модификации ZrO₂ с координационным числом 8 для ионов циркония, что согласуется с данными [5, 8]. Сульфат-ионы препятствуют спеканию образца, поскольку его удельная поверхность снижается только до 100 м²/г. Введение высокодисперсного кремнезема увеличивает поверхность сульфатированных образцов до 250–280 м²/г. Таким образом, модифицирование поверхности гидроксида циркония сульфат-ионами с последующим кальцинированием образцов при 600 °С приводит к образованию тетрагональной модификации ZrO₂ с хемосорбированными серусодержащими группами.

На рис. 2 приведена температурная зависимость выделения сернистого ангидрида для сульфатированного диоксида циркония при его термовакуумировании. Как видно, деструкция привитых сульфогрупп наблюдается при достаточно высоких температурах с максимумом при 630 °С. По всей вероятности, этот пик обусловлен разрушением групп $\equiv\text{Zr}-\text{SO}_4-\text{Zr}\equiv$. Принято считать, что эти группы моделируют L-центры на поверхности ZrO₂/SO₄ [4], тогда как В-центры, как правило, моделируются [8, 12] группами $\equiv\text{Zr}-\text{SO}_3\text{O}(\text{H})-\text{Zr}\equiv$. При этом В-центр может образоваться при взаимодействии молекулы воды с L-центром. Так, при адсорбции малых количеств воды (75 мкмоль/г) повышалась активность ZrO₂/SO₄ в реакции изомеризации н-бутана [11]. Деструкции В-центров, очевидно, отвечает плечо при 450 °С на кривой выделения SO₂ (рис. 2), поскольку его интенсивность возрастает при выдерживании образца на воздухе.

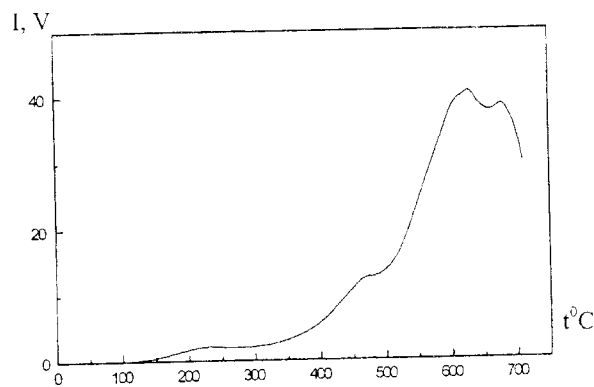


Рис. 2. Температурная зависимость выделения SO₂ для образца ZrO₂/SO₄, прокаленного на воздухе при 600 °С.

Титрование В-центров сульфатированного диоксида циркония индикаторами Гаммета показывает, что они характеризуются значениями Н₀ по абсолютной величине не меньше 16 [2]. Следовательно, они относятся к суперкислотным центрам, поскольку значительно превосходят кислотность 100% H₂SO₄ (Н₀ = –11,9). Полученные нами образцы изменяли цвет на желтый при контакте с раствором 2,4-динитротолуола (рK_a = –13,75). Эти образцы проявляли высокую активность в реакции крекинга кумола, которая, как известно, является одной из основных при тестировании образцов на силу В-центров. В ТПР спектрах образования бензола из кумола, адсорбированного на предварительно вакуумированных при 250 °С образцах ZrO₂/SO₄ пик бензола наблюдается при 100–130 °С (рис. 3, а). Для менее кислого Н-морденита максимум выделения бензола наблюдается при 170–190 °С (рис. 3, б). Наличие платины или палладия в образцах практически не влияло на положение максимума. Выдерживание образцов на воздухе приводило к высокотемпературному сдвигу пика бензола (Т_м = 150 °С) и уменьшению его интенсивности (рис. 3, а).

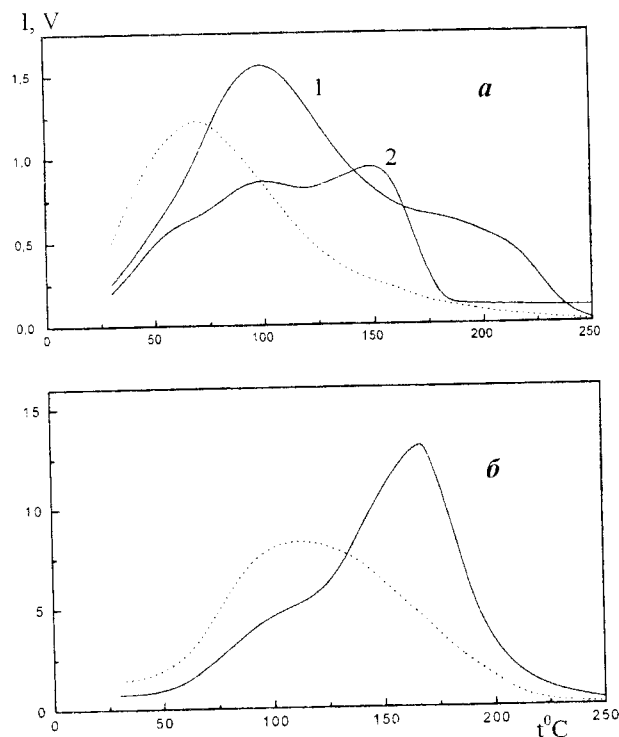


Рис. 3. Температурные зависимости образования бензола 78 а.е.м. (—) из кумола 77 а.е.м. (.....), предварительно адсорбированного на ZrO₂/SO₄ (а) и на Н-мордените (б): 1 – образец ZrO₂/SO₄ прокален при 600 °С; 2 – после выдерживания образца ZrO₂/SO₄ на воздухе в течение недели.

Образец $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4/\text{Pt}$ после испытаний в реакции изомеризации н-гексана в течение 5 ч практически не проявлял активности в крекинге кумола. При этом содержание серы в образце снизилось от 0,4 до 0,3 % масс. Мож-

но отметить, что при получении образца $\text{ZrO}_2\text{--SiO}_2$ путем введения аэросила не в ксерогель, а в гель гидроксида циркония, образец после сульфатирования не проявил активности в крекинге кумола.

Активность катализаторов на основе сульфатированного диоксида циркония в реакции изомеризации н-гексана (объемная скорость подачи гексана 1 ч^{-1} ; $P = 3,0 \text{ МПа}$; $[\text{H}_2]:[\text{C}_6\text{H}_{14}]=1:1$)

t, °C	Состав продуктов по данным хроматографического анализа, % мас. *												Конверсия н-гексана %	Селектив- ность по ΣC ₆ , %
	<C ₄	i-C ₄	n-C ₄	i-C ₅	n-C ₅	2,2- DMB	2-MP	3-MP	ΣC ₃ -C ₅	Σi-C ₆	>C ₆	n-C ₆		
ZrO ₂ /SO ₄ /Pt														
150	—	—	—	0,01	0,03	0,03	1,88	0,94	0,04	2,85	0,09	97,02	3,0	95,6
200	0,01	0,03	0,03	0,04	0,04	0,67	12,71	6,88	0,15	20,26	0,05	79,54	20,5	98,8
225	0,46	3,89	0,62	5,33	1,93	15,73	36,84	17,77	12,23	70,34	0,13	17,30	82,7	85,1
250	**													
ZrO ₂ /SiO ₂ /SO ₄ /Pt														
150	—	—	—	0,22	—	0,18	1,99	1,02	0,22	3,19	0,09	96,50	3,5	91,1
200	0,00	0,14	0,07	0,02	0,04	0,18	6,72	3,56	0,27	10,46	0,11	89,16	10,8	96,9
225	0,10	0,37	0,14	0,47	0,13	11,00	42,15	22,93	1,21	76,08	0,09	22,62	77,4	98,3
250	0,12	0,46	0,34	3,17	1,74	17,26	37,88	20,26	5,83	75,40	0,00	18,77	81,2	92,3
ZrO ₂ /SiO ₂ /SO ₄ /Pd														
150	0,00	0,01	0,00	0,03	0,06	0,14	2,54	1,27	0,10	3,95	0,16	95,79	4,2	94,0
200	—	0,01	0,00	0,06	0,03	0,56	12,50	6,63	0,10	19,69	0,10	80,11	19,9	98,9
225	0,46	4,86	0,75	6,17	1,31	7,79	37,10	17,47	13,55	62,36	2,16	21,93	78,1	79,8
250	0,97	9,19	2,26	14,96	5,29	11,29	28,12	13,19	32,67	52,60	1,05	13,68	86,3	61,0

* 2,2-DMB – 2,2-диметилбутан; 2-MP – 2-метилпентан; 3-MP – 3-метилпентан; n-C_m – n-алкан; i-C_m – изо-алкан.

** Выход жидкой фазы резко уменьшился. в газовой фазе преимущественно пропан и i-бутан (1:1).

Как уже отмечалось, необходимым условием образования суперкислотных центров на сульфатированном диоксиде циркония является прокаливание образцов при 550–650 °C. Мы провели обработку гидроксида циркония парами SO_3 (60 % олеум) в течение 6 ч при 150 °C. Затем образец вакуумировали при этой же температуре для удаления серной кислоты. В ТПР спектре пик бензола наблюдался при 110 °C. Однако после термовакуумирования образца при 250 °C интенсивность пика резко снизилась. Нами также проведены эксперименты по введению в систему $\text{ZrO}_2\text{--H}_2\text{SO}_4$ фтористоводородной кислоты. Однако образцы не показали высокой активности в крекинге кумола. Неудачной оказалась также попытка синтезировать на поверхности ZrO_2 сульфатные полимерные комплексы бора, которые согласно [13] проявляют сильнокислотные свойства.

Системы $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4/\text{Pt}$ и $\text{ZrO}_2\text{--SiO}_2/\text{SO}_4/\text{Pt(Pd)}$ проявляют высокую активность в реакции изомеризации н-гексана (таблица). В продуктах

реакции присутствуют преимущественно 2-метилпентан, 3-метилпентан, 2,2-диметилбутан с примесями продуктов крекинга ($\text{C}_1\text{--C}_5$). Выход разветвленных изомеров при 225 °C находится в интервале 62–75% при селективности по i-C₆ 80–75 % и конверсии н-гексана 78–83 %. Подобные показатели наблюдаются для палладированного Н-морденита только при 260–280 °C [1]. Приведенные результаты для $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4/\text{Pt}$ при 225 °C весьма близки к данным [12]. Введение высокодисперсного кремнезема в состав катализаторов снижает крекинг гексана в сравнении с $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4/\text{Pt}$ при 225–250 °C и повышает до 17,3 % выход наиболее ценного в отношении октанового числа продукта – 2,2-диметилбутана. Сравнение данных по выходу и селективности разветвленных изомеров и крекингу гексана для образцов $\text{ZrO}_2\text{--SiO}_2/\text{SO}_4/\text{Pt}$ и $\text{ZrO}_2\text{--SiO}_2/\text{SO}_4/\text{Pd}$ показывает (см. таблицу), что платина является более эффективным дегидрирующе-гидрирующим компонентом для бифункциональных катализаторов изомеризации n-алканов, чем палладий.

В последние годы в литературе [1, 4] обсуждается механизм изомеризации н-алканов на бифункциональных гетерогенных катализаторах, который предполагает первоначальное протонирование молекулы алкана с участием сильных В-центров, превращение карбониевого иона с пятикоординированным атомом углерода в классический карбений-ион с отщеплением двух атомов водорода на L-центрах (платина, палладий), изомеризацию карбониевого иона через стадию переходного циклопропанового состояния до монолметилизомера и присоединение отщепленного на L-центрах водорода в виде гидрид-иона к изомеру и как протона к депротонированному В-центру. В результате образуется монометилразветвленный парафин и регенерируется структура активного центра.

Работа выполнена в рамках проекта INTAS 36-0978.

Литература

1. Patryliak K. I., Bobonich F. M., Voloshina Yu. G. et al. // Appl. Catal. A.— 1998.— **174**. — P. 187–198.

2. Mangnus P. J., Jacobs A., in: B. van Keulen (Ed.) Akzo Catalysts Symposium. Hydroprocessing Akzo Chem. Div., Amersfort, Netherlands, 1991 p. 163.
3. Hino M., Arata K. // Chem. Commun.— 1980.— P. 851–852.
4. Iglesia E., Soled S. L., Kramer G. M. // J. Catal.— 1993.— **144**. — P. 238–253.
5. Corma A., Fornes V., Juan-Rajadell M. I., Lopez Nieto J. M. // Appl. Catal. A.— 1994.— **116**. — P. 151–163.
6. Avdeeva V., J. W. de Haan, J. Janchen et al. // J. Catal.— 1995.— **151**. — P. 364–372.
7. Morterra C., Carrato G., Pinna F., Signoretto M., Strukul G. // Ibid.— 1994, 149, 181–188.
8. Ward D. A., Ko E. I. // Ibid.— 1994.— **150**. — P. 18–33.
9. Lopez T., Navarrete J., Gomes R., et al. // Appl. Catal. A.— 1995. — **125**. — P. 217–232.
10. Navio J. A., Colon G., Masfas M., et al. // J. Catal.— 1996. — **161**. — P. 605–613.
11. Gonsales M. R., Kobe J. M., Fogas K. B., Dumescic J. A. // Ibid.— 1996.— **160**. — P. 290–298.
12. Иванов А. В., Васина Т. В., Маслوبيщикова О. Е. и др. // Кинетика и катализ.— 1998.— **39**.— № 3. С. 396–406.
13. Gillespi R. J., Robinson E. A. // Canad. J. Chem.— 1962.— **40**.— N 5.— P. 1009–1017.

Получено 06.06.98

Изомеризация н-гексана в присутствии суперкислотных катализаторов на основе сульфатованого диоксида цирконію

К. І. Патриляк, В. В. Брей, О. В. Мележик, М. М. Левчук

Синтезовані суперкислотні гранульовані катализатори на основі сульфатованого діоксиду цирконію, що містять як зв'язуючий високодисперсний пірогенний діоксид кремнію (аеросил). Оптимальна активність (конверсія н-гексану 77–81 %) при високій селективності по ізомерах гексану (98–92 %) спостерігається для композиційного катализатора, промотованого 0,5 % платини, при температурах 225–250 °C.

Isomerization n-hexane in presence of superacidic catalysts based on sulfated zirconium dioxide

K. I. Patryliak, V. V. Brei, O. V. Melezhyk, O. V. Levchuk

Superacidic composite catalysts based on sulfated zirconia containing superfine silicon dioxide as a binding agent are synthesized. Optimal activity (conversion of n-hexane 77–81 %) and high selectivity for hexane isomers (98–92 %) are achieved for the composite catalyst promoted with 0.5 % of Pt at 225–250 °C.