

Введение Скелетная изомеризация н-бутенов представляет не только практический интерес в связи с процессом получения изобутена - мономера в производстве синтетических каучуков, но также обращает на себя внимание с научной точки зрения. В литературе до сих пор нет единого мнения о механизме протекания реакции скелетной изомеризации. Различают три возможных механизма образования изобутена - это мономолекулярный, бимолекулярный и псевдомономолекулярный [1-6]. Большинство исследователей [5-8] выделяют, как наиболее вероятный, бимолекулярный механизм через димеризацию н-бутенов с образованием октил-карбениевых ионов и с последующим их крекингом на молекулы изобутена и н-бутенов. Распад димера параллельно протекает с образованием пропенов и пентенов - основных побочных продуктов изомеризации. Скелетная изомеризация н-бутенов - обратимый каталитический процесс с небольшим тепловым эффектом. Факторами, способствующими увеличению выхода изобутена являются снижение парциального давления н-бутенов и проведение процесса в области температур 400-450°C [1,2]. Одним из способов снижения парциального давления н-бутенов является разбавление водяным паром [9], которое также позволяет снизить долю образующихся побочных продуктов, подавляет активность кислотных центров и способствует повышению стабильности работы катализатора. В качестве катализаторов скелетной изомеризации н-бутенов известно большое количество соединений кислотного типа, которые делят на две группы: мезопористые (фосфорная кислота, хлориды металлов, активный оксид алюминия, алюмосиликаты, фосфатированный и фторированный оксид алюминия) и микропористые (цеолиты и цеолитоподобные материалы) [1,2,10-12]. В промышленной практике наиболее часто используются системы на основе оксида алюминия в связи с относительно низкой чувствительностью к наличию примесей в сырье. Так, например, эксплуатируемый на ОАО «Нижнекамскнефтехим» при температурах 520-560°C в гидротермальных условиях импортный алюмооксидный катализатор характеризуется низкой конверсией (31%) и высокой селективностью (88%). В то же время известно [1,2,13,14], что каталитические системы на основе цеолитов позволяют проводить процесс скелетной изомеризации значительно эффективнее (конверсия > 50 %) при более низких температурах. Главной отличительной особенностью цеолитов является наличие регулярной пористой кристаллической структуры, образованной системой из сравнительно узких полостей и каналов. Так как основная часть каталитически активных брэнстедовских кислотных центров цеолитов расположена внутри каналов (95-98%), избирательность молекулярно-ситового действия относительно молекул реагентов обусловлена размером входных окон, а реакция контролируется диффузией [6,14]. Основываясь на размерах молекул н-бутенов и изобутена (кинетический диаметр 4,3 Å и 5,5 Å, соответственно), можно подобрать соответствующие цеолиты. Для скелетной изомеризации таковыми являются

цеолиты с диаметром пор 4,0-6,0 Å, расположенные в 8- и 10-членных каналах. Целью наших работ является исследование высококремнистых цеолитов различных типов в реакции скелетной изомеризации н-бутенов в изобутен с использованием смеси водяного пара и промышленной бутан-бутеновой фракции. Данная статья будет посвящена изучению протекания реакции скелетной изомеризации на цеолитах zsm-5 и бета. Экспериментальная часть

Нами были проведены испытания каталитической активности цеолитов zsm-5 и бета компании «Zeolist International» в реакции скелетной изомеризации. Цеолиты представляют собой порошки с размером частиц 4-7 мкм. zsm-5 согласно паспортным данным обладает следующими характеристиками: модуль Si/Al=150 (моль/моль), размер входных окон составляет 5,3x5,5 Å и 5,1 x5,5 Å, удельная площадь поверхности равна $S_{уд}=387$ м²/г, остаточное содержания Na₂O 0,02% масс. Бета характеризуется модулем Si/Al=19 (моль/моль), размером входных окон, составляющим 6,5x5,6 Å и 7,5x5,7 Å, удельной площадью поверхности равным $S_{уд}=682$ м²/г и остаточным содержанием Na₂O 0,02% масс. Цеолиты перед исследованием были прокалены при 550°C в течение 3 часов для перевода в водородную форму (исходная форма аммонийная). Испытания каталитической активности образцов в процессе скелетной изомеризации н-бутенов проводились в изотермическом лабораторном реакторе проточного типа в непрерывном режиме, температуре - 450°C, объемной скорости подачи сырья - 200 ч⁻¹, соотношении сырье:пар=1:4 при объеме загруженного катализатора 20 см³. В качестве исходной реакционной смеси использовали промышленную бутан-бутеновую фракцию (табл. 1). Таблица 1 - Углеводородные компоненты исходной реакционной смеси

Углеводородные компоненты промышленной бутан-бутеновой фракции, % масс	C1	C2	C3	Изо-C4H10	Н-C4H10	Н-C4H8	Изо-C4H8	C4H6	C5≤
	0,2	1,7	17,7	78,5	1,3	0,5	0,1		

Анализ состава исходной смеси и продуктов реакции осуществляется с помощью автоматизированного хроматографического комплекса «Хромос ГХ-1000» с детектором по теплопроводности и пламенно-ионизационным детектором. Конверсия (K, % масс.) и селективность (S, % масс.) рассчитывались по формуле: $K = \frac{C_{прод}}{C_{исх}}$, $S = \frac{C_{прод}}{C_{исх}}$. Кислотные свойства образцов определяли методом температурно-программируемой десорбции аммиака (кривая десорбции и количество аммиака) при помощи прибора CHEMBet Pulsar фирмы Quantachrome. Дегазацию проводили при 300°C в токе гелия, насыщение аммиаком - при 100°C, избыток аммиака отдували 30 мин при 100°C, скорость нагрева при снятии кривой десорбции - 20°C/мин. Пористую структуру образцов исследовали методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием установки Autosorb IQ фирмы Quantachrome. Получение изотерм адсорбции азота осуществляли при температуре -196°C, дегазацию - при 300°C до остаточного давления 10⁻⁴ мм рт. ст. Углеродный анализ проводили на приборе «Horiba (EMIA-510)» с детектором по теплопроводности по методике ASTM, в основе которой лежит сжигание пробы катализатора массой

0,3 г при температуре 1450°C в течение 1 минуты. Обсуждение результатов

Результаты испытаний каталитической активности образцов приведены в табл. 2, из которой следует, что цеолиты, вследствие отсутствия стерических ограничений, проявляют значительную активность в отношении н-бутенов уже при 450°C - первоначальная конверсия (после 15 мин проведения процесса) больше 90%, в контактном газе преобладают продукты C2, C3, C5 (>30%), наблюдается интенсивное коксообразование, значительное содержание олигомеров (16,5%), а выход изобутена не превышает 3%. Следует отметить, что в отличие от процесса на γ -Al₂O₃, газификации коксовых отложений, которую можно ожидать в условиях проведения процесса, не происходит, о чем свидетельствует отсутствие CO₂ в контактном газе. Рис. 1 - Схема реализации бимолекулярного механизма на цеолитах

Характер распределения продуктов указывает на то, что на исследованных цеолитах реализуется преимущественно бимолекулярный механизм, который, как известно [5-7], заключается в образовании димера C₈ и последующем его крекинге по 2 альтернативным путям с образованием, в первом случае, н-бутена (н-C₄) и изобутена (изо-C₄), во втором - пропена (C₃) и пентена (C₅) (рис. 1). Углеводороды C₅, в свою очередь, могут подвергаться крекингу, что объясняет наличие C₂ в контактном газе. При этом димеры C₈ также являются основным источником кокса в результате их олигомеризации на кислотных центрах. В зависимости от кислотных свойств и структуры цеолита (размер входных каналов) некоторые варианты реализации бимолекулярного механизма будут преобладающими. Так, если высокая первоначальная степень превращения на цеолите бета обеспечивается за счет интенсивного протекания процессов коксообразования по реакции (3) (содержание углерода в образце после 15 минут составляет 7%, а сумма «легких» углеводородов $\Sigma C_{1-3} = 23\%$), то на zsm-5 - преимущественно вследствие реализации процессов крекинга (1,4) (содержание углерода - 0,8%, $\Sigma C_{1-3} = 36\%$). Полученные результаты возможно объяснить исходя из кислотных свойств образцов. За счет более низкой концентрации кислотных центров в каналах (табл. 3), цеолит zsm-5 менее подвержен закоксовыванию. Об этом свидетельствует незначительное снижение содержания кислотных

Таблица 2 - Сравнение эксплуатационных показателей цеолитов и γ -Al₂O₃ в зависимости от продолжительности контактирования

Образец	t, мин	K, %	S, %	Углеводородные компоненты контактного газа, % масс.*	$\Sigma C_8 \leq$, % масс.	Приращение кокса (ΔC), % масс.	Содержание углерода, %	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	н-C ₄ H ₈	Изо-C ₄ H ₈	ΣC_5	Исходная фракция																																	
zsm-5	15	95	2	0,3	7,4	28,4	4,5	3,0	16,0	16,5	4,2	0,8	30	88	6	0,1	4,8	27,6	10,4	5,5	14,0	14,0	4,1	1,8	45	81	13	0,1	4,0	23,7	15,3	10,1	13,7	10,4	3,1	2,6	60	80	15	3,8	22,4	16,4	11,2	13,5	10,3	3,1	3,0			
beta	15	92	2	0,8	9,8	12,4	6,8	3,2	3,7	16,8	26,9	7,0	30	81	9	0,5	6,0	11,5	16,0	7,3	4,4	17,2	17,7	9,4	45	69	20	0,1	2,1	10,5	24,5	12,5	7,9	14,1	8,8	10,1	60	59	28	0,1	0,4	9,9	32,1	14,4	8,8	12,7	2,1	10,4	120	53

32 - - 0,3 8,4 36,3 14,5 9,8 10,3 1,0 11,5 γ- Al₂O₃ - 10 96 0,4 - - 0,4 71,2 8,3 0,1 - - - *

Содержание изобутана и н-бутана в процессе не изменяется. центров (20 мкмоль/г) и значения удельной поверхности (13 м²/г) после 30 минут контактирования. Образовавшиеся в его каналах продукты крекинга десорбируются в газовую фазу, вследствие чего в составе контактного газа наблюдается высокое содержание углеводородов C₂ (7,4 %), образующихся в результате крекинга C₅ по реакции (4). Небольшие отложения кокса приводят к частичной блокировке сильных кислотных центров (табл. 3, рис. 2), что является причиной снижения выхода продуктов крекинга: C₅ на 2%, C₃ на 5%. А падение содержания углеводородов C₂ в 2 раза свидетельствует о том, что в первую очередь замедляется крекинг углеводородов C₅, который, вероятно, протекает на наиболее сильных кислотных центрах. Рис. 2 - Кривые ТПД аммиака исходного цеолита zsm-5 (-) и выгруженного из реактора после 30 минут контактирования (---) В результате торможения реакций 1, 3, 4 (рис. 1) происходит увеличение вклада реакции 2 в общую конверсию, и, соответственно, постепенный рост выхода изобутена (на 8%). Увеличение содержания изобутена продолжается до тех пор, пока наблюдается блокировка кислотных центров. Цеолит zsm-5 выходит на стационарный режим через 45-60 минут работы, обеспечивая постоянные значения конверсии и селективности (80% и 16%, соответственно) с преобладающим выходом пропенов и пентенов (ΣC₃,C₅=36,5 %) по реакции (1). Как только приращение кокса замедляется, в составе контактного газа наблюдается равновесный выход пропенов, пентенов, н-бутенов и изобутена, который с течением времени изменяется слабо. Таблица 3 - Характеристики исходных цеолитов и после 30 минут контактирования

Образец	t, мин	Общее содержание кислотных центров	Содержание сильных кислотных центров (Тдесорбции > 350°C)	Удельная поверхность мкмоль/г
zsm-5	0	155	0,4	87
zsm-5	30	135	0,4	56
beta	0	1480	2,2	385
beta	30	495	1,9	191

Высокая концентрация и значительное количество кислотных центров (1480 мкмоль/г) способствуют интенсивному протеканию процессов коксообразования на цеолите бета. Большая часть образовавшихся димеров C₈, адсорбированных в каналах цеолита, является основным источником коксовых отложений, о чем свидетельствует снижение поверхности микропор и количества кислотных центров в 2 раза (табл. 3). Благодаря сильным кислотным свойствам, изначально реакция крекинга углеводородов C₅ (4) на бета более выражена и протекает интенсивнее, чем распад димера по реакции (1), вследствие чего баланс продуктов крекинга смещен в сторону «легких» углеводородов (ΣC₁₋₃=26%), а содержание C₅ ниже C₃ практически в три раза. В результате накопления кокса происходит блокировка сильных кислотных центров (табл. 3, рис. 3), что приводит к торможению процессов и коксообразования и крекинга. Приращение кокса после 30 минут испытания

снижается в 3 раза. Как и в случае цеолита zsm-5, уменьшение содержания углеводородов C₂ (до 0,3%) свидетельствует о преобладающем торможении реакции распада C₅, которая протекает на наиболее сильных кислотных центрах, из-за чего соотношение продуктов крекинга димера C₅/C₃ приближается к единице. Рис. 3 - Кривые ТПД аммиака исходного цеолита бета (-) и выгруженного из реактора после 30 минут контактирования (---) В то же время, даже через 30 минут контактирования содержание сильных кислотных центров на цеолите бета значительно больше, чем на zsm-5, а величина конверсии существенно ниже. Это может быть обусловлено нарастанием стерических затруднений вследствие уменьшения «эффективного» диаметра каналов цеолита бета в процессе коксообразования. По мере увеличения стерических препятствий растет и содержание изобутена. Так как накопление коксовых отложений на бета протекает более интенсивно по сравнению с zsm-5, то соответственно и рост выхода изобутена будет существенно выше (11%).

Выводы Можно заключить, что образцы, структура которых характеризуется отсутствием стерических ограничений, обладают неселективной активностью и в зависимости от концентрации кислотных центров преимущественно катализируют либо процессы коксообразования, либо крекинга. Низкая концентрация кислотных центров (zsm-5) способствует интенсивному протеканию реакций крекинга с образованием «легких» углеводородов C₁-C₃, которые десорбируются в газовую фазу. Незначительное снижение поверхностной концентрации сильных кислотных центров и конверсии с 95% до 80% обусловлено слабым коксообразованием. Рост выхода изобутена (на 8,5%) объясняется торможением реакций 1,3,4 и последующим увеличением вклада реакции 2 в общую конверсию. Высокая концентрация кислотных центров (цеолит бета) делает преобладающим коксообразование в каналах цеолита с последующим уменьшением их «эффективного» диаметра, что приводит к непрерывному падению конверсии с 92% до 53%. По мере накопления коксовых отложений происходит рост влияния стерического фактора, что, вероятно, играет решающую роль в значительном увеличении выхода изобутена (на 11%).