

А. А. МЕЛЬДЕШОВ

ПРЕВРАЩЕНИЯ БУТАНА НА КЫНГРАКСКОМ БЕНТОНИТЕ, СОДЕРЖАЩЕМ РУТЕНИЙ

(Представлена академиком НАН РК К. А. Жубановым)

Изучено превращение н-бутана на активированном Кынгракском бентоните, содержащем нанесенный рутений. Совместное присутствие водяного пара с н-бутаном в реакционной зоне уменьшает коксообразование на поверхности катализатора и способствует увеличению выхода изооктана.

Изомеризация н-бутана и н-пентана в соответствующий изобутан и изопентан являются промышленно важными реакциями в процессе получения алкилбензинов и оксигенатов [1].

Изомеризация указанных алканов обычно протекает при 300-500°C в присутствии катализаторов. Катализаторами изомеризации нового поколения являются сверхкислотные системы типа $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ и гетерополикислоты. Важно отметить, что скелетная изомеризация алканов, которая не катализируется концентрированной серной кислотой, протекает в присутствии сверхкислот $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$, $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ или $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ при комнатной температуре [2].

Однако, сверхкислоты отличаются повышенным коксообразованием при каталитических превращениях углеводородов, что приводит к быстрой потере активности катализаторов. В этой связи, разработка активных и стабильных катализаторов изомеризаций, обладающих сверхкислотными свойствами, является актуальной.

В настоящей работе изучена изомеризация н-бутана на рутениевых катализаторах, нанесенных на Кынгракский бентонит, где преобладающим минералом является монтмориллонит, который достаточно исследован Ш. Батталовой [3].

Отличительной особенностью монтмориллонита по сравнению с другими слоистыми минералами является ярко выраженная способность набухать в воде. Молекулы воды располагаются в межпакетном пространстве и раздвигают пакеты. При этом величина межпакетного расстояния вдоль оси «с» кристаллической решетки может изменяться в весьма широких пределах в зависимости от содержания молекул воды в межслоевом пространстве [3]. В этой связи, для модифицирования и активации, согласно [4], Кынгракский бентонит подвергался обработке 1М H_3PO_4

при температуре ~ 363 К в течение 6 ч. Полученная масса отделялась от жидкой фазы, паста формовалась в червяки диаметром 3 мм, которые сушились в течение 8 ч при 413 К и в дальнейшем 4 ч при 573 К. Полученные цилиндрики, диаметром ~ 3 мм и длиной ~ 5 мм пропитывались водным раствором гидроксихлорида рутения $\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в пересчете на рутений ~0,5 масс.%. При пропитке раствором гидроксихлорида рутения в систему добавлялся формалин, для восстановления соединений рутения, при температуре 275-278 К из расчета 5-6 мл его на 1 г металла.

Таким образом, приготовленная нанесенная система сушилась при 413 К. Довосстановление катализатора проводилось водородом (100 см³/мин) непосредственно в реакторе, представляющем собой кварцевую трубку, длиной 500 мм и диаметром 20 мм при 573 К в течение 4 ч. Эксперименты проводились на модернизированной установке, предложенной Шполянским и Лихачевым [5].

Установка позволяет подачу в реактор как газообразных, так и жидких веществ. Выходящая из реактора парогазовая смесь охлаждалась водяными холодильниками. Конденсат накапливался в приемнике, а газообразные продукты собирались в цилиндрическом газометре над насыщенном раствором поваренной соли. Газообразные и жидкие продукты анализировались методом ГЖХ на хроматографе «Chrom-5». Инфракрасные спектры поглощения снимались на спектрометре «Perkin-Elmer 4A» в Институте катализа СО РАН (г. Новосибирск). Образцы (2 мг) запрессовались в CsI (800 мг).

Масса кокса и смолистых веществ на поверхности катализатора определялась гравиметрией.

Таблица 1. Результаты превращения н-бутана $T = 473 \text{ K}$, $V_{\text{н-бутан}} = 600 \text{ ч}^{-1}$

Образец	Конверсия		Выход, масс. %		
	н-бутана, %	$i \text{ C}_4\text{H}_{10}$	$i \text{ C}_4\text{H}_8$	$i \text{ C}_8\text{H}_{18}$	Кокс и другие
Естественный	2,0	–	–	–	2,0
Образец №1	7,0	2,0	2,0	1,0	1,0
Образец №2	9,0	3,0	3,0	2,0	1,0
0,5%Ru/образец №2	18,0	5,0	4,0	6,0	3,0

Результаты превращения н-бутана на естественных образцах и на нанесенных системах, содержащих рутений, сведены в табл. 1.

Естественный Кынгракский бентонит без кислотной обработки не проявляет каталитическую активность. Обработка $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ (образец №1) и $1 \text{ M H}_3\text{PO}_4$ (образец №2) бентонита приводит к протеканию реакций изомеризаций, дегидрирования олигомеризаций и другим реакциям уплотнения. При использовании нанесенного рутения на образец №2, конверсия н-бутана возрастает в два раза и выход изооктана в три раза по сравнению с бентонитом без содержания рутения.

В следующей серии опытов изучали влияние температуры и объемной скорости подачи н-бутана на 0,5% Ru/образец 2. Результаты полученных данных сведены в табл. 2.

Из данных табл. 2 следует, что для образования продуктов олигомеризации – изооктана

нежелательно повышение температуры выше 473 K и наоборот понижение температуры благоприятствует его образованию. С повышением температуры наблюдается увеличение выхода олефинов и коксоподобной смолистой массы на поверхности катализатора. Видимо, образующиеся олефины подвергаются реакциям уплотнения, покрывая поверхность катализатора смолоподобными соединениями. Эти данные свидетельствуют о неоднородности поверхности и наличии на нем активных различных центров, которые проявляют полифункциональные свойства.

По данным, приведенным в [6], изомеризация нормальных парафинов в изопарафин происходит не непосредственно, а через стадию дегидрирования в олефины. Последние изомеризуются в изоолефины, которые в свою очередь гидрируются в соответствующие изопарафины. Стадии гидрирования-дегидрирования осуществ-

Таблица 2. Результаты превращения н-бутана при различных температурах и объемной скорости подачи процесса на 0,5% Ru/образец 2

V, ч ⁻¹	T, K	Конверсия н-бутана,		Выход, масс. %		
		%i	C_4H_{10}	$i \text{ C}_4\text{H}_8$	$i \text{ C}_8\text{H}_{18}$	Кокс и другие
600	373	5,0	1,0	1,0	3,0	–
	423	10,0	2,0	2,0	6,0	1,0
	473	18,0	5,0	4,0	6,0	3,0
	523	24,0	10,0	5,0	5,0	4,0
	573	28,0	10,0	5,0	5,0	8,0
900	373	6,0	1,0	1,0	3,0	1,0
	423	14,0	3,0	4,0	7,0	2,0
	473	26,0	8,0	5,0	8,0	5,0
	523	30,0	10,0	6,0	8,0	6,0
	573	32,0	12,0	5,0	6,0	7,0
1200	373	7,0	1,0	1,0	3,0	2,0
	423	20,0	5,0	3,0	8,0	3,0
	473	28,0	10,0	4,0	9,0	4,0
	523	30,0	14,0	5,0	8,0	5,0

ляются на активных центрах металла, а изомеризация на кислотных центрах. В литературе имеется достаточное количество публикаций, посвященных исследованию механизма изомеризаций.

По данным [7-9], реакция протекает с участием кислых протонных центров поверхности. Кроме того, известно, что кислотные протоны в твердом теле обладают высокой диффузионной подвижностью и при определенных условиях этот процесс оказывает существенное влияние на скорость каталитической реакции [10]. Здесь же отмечена максимальная эффективность работы кислотных катализаторов, когда активные протоны мигрируют на поверхности и в объеме катализатора с коэффициентами диффузии, больших коэффициентов поверхностной диффузии реагирующих молекул в адсорбционном слое. Если вероятность перехода протона в соседнее равновесное положение связана с высотой барьера, разделяющего два минимума потенциальной кривой водородной связи и определяется характеристической для каждой системы температурой, то размеры области, в которой может диффундировать протон, очевидно, должны быть связаны с наличием в системе молекул-посредников, облегчающих переход протона за счет положительных энергетических эффектов сольватации, как это следует из [11].

Поэтому на каталитическую активность протонных центров влияет наличие молекул, способствующих их транспорта.

В [10] также отмечается, что естественной гидратирующей частицей протонов является молекула воды. О влиянии воды, как паровой фазы, так и в адсорбированном состоянии имеются противоречивые сведения. В большинстве работ отмечается тормозящее действие воды, которая блокирует активные центры поверхности, а также противоположное ускоряющее действие воды. Поэтому можно полагать, что вода влияет двойственным образом в зависимости от ее состояния на гетерогенной поверхности.

Учитывая вышеизложенное, в следующей серии опытов изучали превращение *n*-бутана при совместном присутствии его с водяным паром.

Результаты, приведенные в табл. 3, указывают о положительном влиянии молекул воды до определенной концентрации.

Следует отметить, что наличие водяного пара в изучаемой системе определенным образом подавляет коксообразование и накопление смолистых веществ. По сравнению с отсутствием водяного пара при 523 К и объемной скорости его подачи 30 ч⁻¹, выход изооктана увеличивается в 2 раза. С увеличением объемной скорости подачи водяного пара конверсия *n*-бутана про-

ходит через максимум.

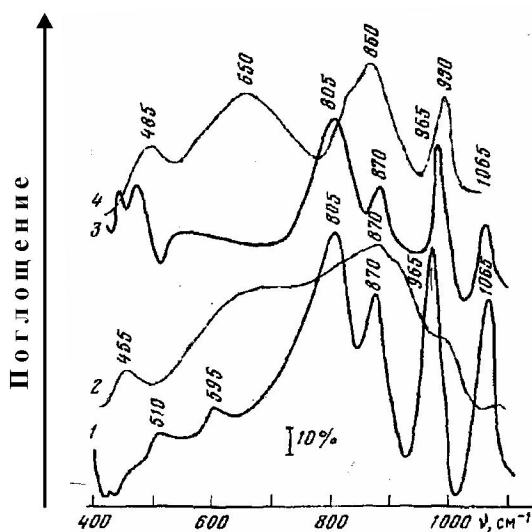
Важно отметить, что наличие молекул воды способствует превращению *n*-бутана в изооктан в одном цикле. Видимо, на поверхности катализатора создается условие взаимодействия олефина с изомеризованным *n*-бутаном. Образование водорода в газообразных продуктах свидетельствует о протекании реакции дегидрирования. Учитывая данные [12], надо полагать, что наличие в системе водорода, водяного пара приводит к уменьшению коксообразования. Полученные экспериментальные данные табл. 3 также служат в пользу данного заключения.

Подавление процесса коксоотложения при превращениях легких углеводородов изучаемой работы хорошо согласуется с данными в [12].

Для получения определенной информации о вероятных поверхностных соединениях или группировках снимали ИК-спектры нанесенного образца №2 содержащий рутений, а также контактов после процесса превращения *n*-бутана в присутствии водяного пара ($V_{H_2O} = 30ч^{-1}$) (рисунок).

Из ИК-спектра следует, что на поверхности 0,5%Ru/образец 2 наблюдаемые полосы поглощения, идентифицируемые нами, присущи для гетерополикислот (кривая 1, рис. 1). Действительно, полосы поглощения, обнаруживаемые в области 700-100 $см^{-1}$, хорошо совпадают со спектром гетерополикислот [13, 14].

Частые полосы поглощения для естественно-го образца Кынгракского бентонита не наблю-



ИК-спектры Кынгракского бентонита: 1 – образец 2; 2 – естественный бентонит (монтмориллонит); 3 – 0,5%Ru/образец 2 в присутствии водяного пара; 4 – 0,5%Ru/образец 2 в отсутствие водяного пара

даются (кривая 2, рис. 1). Сравнение кривых 3 и 4 рис. 1 также наводит на мысль о том, что повышение выхода изооктана в присутствии водяного пара объясняется появлением на поверхности кислотных центров, являющихся активными местами протекания данного превращения.

Таким образом, полученные данные расширяют круг данных в области разработки катализаторов изомеризации, а также процесса синтеза изооктана.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мановян А.К. Технология переработки природных энергоносителей. М.: Химия, Колос С, 2004. 456 с.
2. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. 679 с.
3. Батталова Ш.Б. Физико-химические основы получения и применения катализаторов и адсорбентов из бентонитов. Алма-Ата: Наука КазССР, 1986. 168 с.
4. Надиров Н.К. Теоретические основы активации и механизма действия природных сорбентов в процессе осветления растительных масел. М.: пищевая промышленность, 1973. 352 с.
5. Научные основы подбора и производства катализаторов. Новосибирск: Сибирское отделение АН СССР, 1964. 491 с.
6. Сентерфилд Ч. Практический курс гетерогенного катализа. М.: Мир.
7. Солтанов Р.И., Паукитис Е.А., Юрченко Э.Н., Дадашев Б.А., Поладов Ф.М., Касумов Ф.Б. // Кинетика и катализ. Т. 26, вып. 6. С. 1398.
8. Миначев Х.М., Исаков Л.И. Металлосодержащие цеолиты в катализе. М.: Наука, 1976. С. 91.
9. Якобс П. Карбонийонная активность цеолитов. М.: Химия, 1983. С. 132.
10. Макапун В.Н., Соловей О.М., Полякова В.П., Бачило Б.А. // Кинетика и катализ. 1985. Т. 26, Вып. 6. С. 1422.
11. Семченя И.Н., Михайкин И.Д., Жидомиров Г.М., Казанский В.Б. // Кинетика и катализ. 1981. Т. 22, № 5. С. 1174.
12. Буянов Р.А., Пахомов Н.А. // Кинетика и катализ. 2001. Т. 42, № 1. С. 72-85.
13. Sharpless N.E., Manday J.S. // Analyt. Chem. 1975. V. 29, N 11. P. 1619.
14. Юрьева Г.М., Шохирова Г.Х., Гончарова О.И., Боресков Г.К. // Кинетика и катализ. 1985. Т. 26, Вып. 6. С. 1439.

Резюме

Белсендендірілген Қыңырақ бентонитінің бетіне рутений отырғызылып, алынған жүйеде *n*-бутанның түрлену реакциялары қарастырылады. *n*-бутанмен қосыла берілген аз мөлшердегі су буы катализатор бетінде кокс түзілуін кемітіп, изооктанның шығымын арттырады.

Summary

There is investigated *n*-butane transformation on activated Kyngrak's bentonite contained supported rutenium. Joint presence of water steam with *n*-butane in a reactionary zone reduces coke formation on surface of the catalyst and promotes increase of iso-octane output.

АО «Казахстанско-Британский технический университет»,
г. Алматы

Поступила 26.02.07г.