

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 548.128

РАСКРЫТИЕ ЦИКЛОВ НАФТЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ
НА ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

© 2020 г. Л. М. Кустов^{a,b,*}, А. Л. Кустов^{a,b}

^a Российская академия наук, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, 119991 Москва, Россия

^b Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119992 Москва, Россия

*e-mail: lmk@ioc.ac.ru

Поступила в редакцию 12.05.2019 г.

После доработки 12.05.2019 г.

Принята к публикации 14.05.2019 г.

Проведена оценка каталитической активности цеолитных катализаторов, содержащих нанесенные наночастицы металлов в раскрытии циклов модельных циклических соединений. Установлено, что наилучшие результаты — селективность в раскрытии метилциклопентана до 58% и выход *n*-гексана до 23.4% достигаются при использовании цеолита 1%Pt/NaX.

Ключевые слова: цеолитные катализаторы, каталитическая активность, раскрытие циклов модельных соединений

DOI: 10.31857/S0044453720020181

Одна из основных проблем переработки топлив — удаление полициклических ароматических и нафтеновых углеводородов, присутствие которых вызывает образование продуктов уплотнения на катализаторах или сажи в выхлопных газах двигателя в случае дизельного топлива, а также приводит к снижению цетанового числа. Присутствие полициклических нафтенов и ароматических углеводородов нежелательно и в бензиновых топливах. Наличие тяжелых полициклических соединений в дизельном топливе приводит также к повышению точки замерзания и снижению качества зимних топлив. Улучшение качественных характеристик моторных топлив тесно связано с ужесточением требований к содержанию в них ароматических углеводородов, в частности бензола. Одним из направлений решения данной проблемы может быть селективное раскрытие циклов ароматических и нафтеновых углеводородов с образованием алканов с тем же числом атомов углерода, что и в исходном углеводороде [1]. В случае раскрытия полициклических соединений положительным эффектом может считаться и образование моноциклических соединений, которые менее склонны к образованию сажи и имеют более низкую температуру замерзания. Процессы раскрытия циклов, безусловно, более актуальны для конверсии тяжелого углеводородного сырья, содержащего полициклические нафтеновые и ароматические углеводороды, чем для конверсии легких моноциклических соединений бензинового ряда. Раскрытие циклов наряду с получением

бензил-алкилата (алкилированием изобутана бутенами), скелетной изомеризацией алканов и риформингом составляют группу методов, направленных на повышение октанового числа бензинов.

Литературные данные о раскрытии циклов нафтенов, содержащих циклы C₆, и тем более полициклические углеводороды, весьма ограничены. Имеется несколько ключевых публикаций в этой области [1–8], тогда как упоминания реакции раскрытия циклов в других работах связаны скорее с побочно протекающими процессами, в которых во многих случаях образуются, в основном, легкие газообразные продукты (скорее продукты крекинга или гидрокрекинга, чем раскрытия циклов). Следует отметить, однако, что реакции гидрокрекинга и раскрытия циклов очень близки, так как требуют присутствия водорода, и раскрытие циклов, по-видимому, протекает на части активных центров, ответственных за гидрокрекинг. По сути дела, раскрытие циклов — это мягкий гидрокрекинг применительно к циклическим структурам. Реакции раскрытия циклов протекают при сравнительно невысоких температурах: от 220–240°C для рутениевых нанесенных катализаторов до 380–400°C для платиновых систем, а большинство из известных систем активны при 280–320°C (Ir, Rh, многие биметаллические системы). Диапазон давлений, наиболее благоприятных для этой реакции, — 20–50 атм. При этом более низкие давления способствуют преобладанию процессов крекинга (образования

легких газообразных продуктов), тогда как более высокие давления приводят к снижению активности благодаря конкуренции за адсорбционные центры между углеводородом и водородом. Что касается характерных объемных скоростей, использующихся в раскрытии циклов, то они достаточно велики (1–4 ч⁻¹). Мольное соотношение водород : углеводород варьируется от 10 до 2–3, причем в случае ароматических субстратов требуется дополнительное избыточное количество водорода для гидрирования ароматического кольца в нафтеновую структуру.

Наиболее полный анализ активности нанесенных металлов в реакциях с участием водорода (раскрытие циклов, гидрирование, гидрогенолиз) дан в книге Соморджаи [9]. Однако подавляющее большинство данных приведено для реакций раскрытия циклов циклопропана и циклобутана, имеется несколько примеров конверсии циклопентана и бензола. Приведена лишь небольшая таблица, в которой сведены результаты по гидрогенолизу (раскрытию циклов) циклогексана. Известно, что раскрытие молекул циклопропана и циклобутана протекает достаточно легко при низких температурах, часто на катализаторах, не содержащих металлов [10]. Тем не менее, анализ данных для C₃- и C₄-циклов показывает, что для катализаторов на основе оксида алюминия активность в раскрытии этих циклов уменьшается в ряду Ru > Rh > Pt. Введение меди в катализатор (биметаллические композиции Pt–Cu, Ni–Cu) подавляет процесс раскрытия циклов [11, 12], тогда как модифицирование этих металлов рением оказывает благоприятный эффект [13].

Одна из первых работ по раскрытию циклов на примере циклогексана и метилциклопентана опубликована в 1977 г. японскими учеными, которые использовали катализатор Ni/Al₂O₃ [14]. Из циклогексана была получена смесь состава *n*-гексан : 2-метилпентан : 3-метилпентан = 2–6 : 1 : 1, состав которой сильно зависел от температуры реакции. В случае метилциклопентана была получена смесь *n*-гексан : 2-метилпентан : 3-метилпентан = 1 : 5 : 5, и ее состав не изменялся существенно образом с повышением температуры в достаточно широком диапазоне. Краткий обзор некоторых оксидных систем, активных в раскрытии циклов дан в [15].

Задача настоящего исследования – оценка каталитической активности цеолитных катализаторов, содержащих нанесенные наночастицы металлов в раскрытии циклов модельных циклических соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали цеолиты NaX (Si/Al = 1.25), NaY (Si/Al = 3.0), K-LTL (Si/Al = 3.5), LaY,

LaCaNaY, LaNaY, H-BEA (Si/Al = 13), H-ZSM-5 (Si/Al = 30) в качестве носителей наночастиц платины, родия, палладия или рутения. Металлы наносили пропиткой высушенного при 150°C носителя водным раствором H₂PtCl₆, [(Rh(NH₃)₆)Cl₃], PdCl₂, RuCl₃ с последующим прокаливанием при 300–400°C и восстановлением в токе водорода при 300–400°C. Содержание металла составляло 0.5–1 мас. %.

Реакцию гидрогенолиза проводили в импульсной или непрерывной проточной установке с варьированием температуры реакции от 200 до 400°C. Состав продуктов определяли методом газовой хроматографии на хроматографе ЛХМ-8МД с пламенно-ионизационным детектором, колонка SE-30 (1 мм × 50 м).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассмотрим чисто теоретически вероятности раскрытия различных циклических углеводородов с целью получения линейных алканов, наиболее ценных с точки зрения повышения цетанового числа, без учета термодинамических и кинетических факторов. Лишь в случае моноциклических структур (рис. 1) вероятность такого процесса (P_n) достаточно велика, тогда как в случае декалина и других полициклических соединений эта вероятность существенно снижается (24%). Очевидно, что наиболее сложно разорвать внутреннюю связь в молекуле декалина, поэтому реальная возможность получения линейных алифатических структур еще ниже приведенных оценок.

Термодинамические данные для модельной реакции гидрогенолиза циклогексана в *n*-гексан представлены в табл. 1. Приведенные данные свидетельствуют о том, что достаточно высокие выходы целевых продуктов могут быть достигнуты при относительно невысоких температурах. На основании этих оценок в качестве модельных субстратов были выбраны циклогексан и метилциклопентан. Предварительные исследования показали, что механизм процесса достаточно сложен и включает ряд реакций, таких как крекинг, скелетная изомеризация, раскрытие цикла, сужение цикла (получение циклопентановых структур из циклогексана), дегидрирование и гидрогенолиз. Активность цеолитных катализаторов в значительной степени определяется составом катализатора, содержанием нанесенного металла, соотношением кислотных центров различной природы, а также условиями реакции, в частности, температурой, давлением, соотношением углеводород : водород.

Условия реакции для проточной системы выбрали следующими: температуру варьировали от 180 до 450°C с оптимальным интервалом 200–

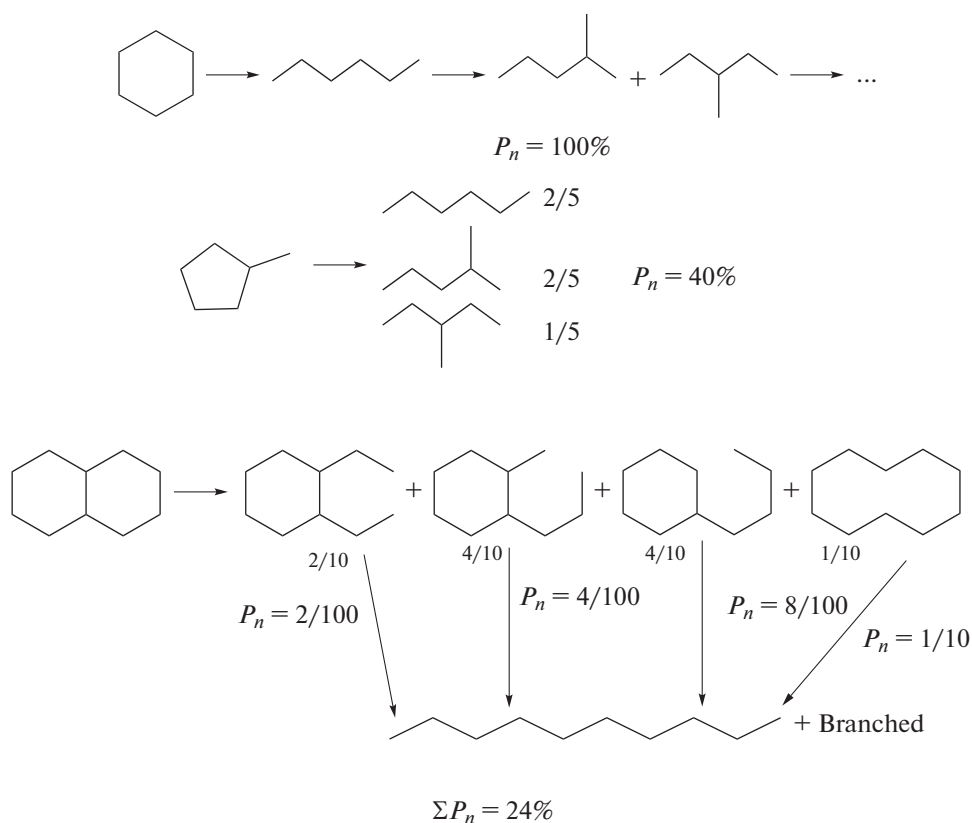


Рис. 1. Вероятность получения *n*-алканов раскрытием циклов нафтен.

300°C, объемная скорость составляла 0.4–0.5 ч⁻¹, разбавление (соотношение углеводород : водород) – 1 : 11; загрузка катализатора – 0.5 г. Эксперименты в импульсной установке проводили в тех же режимах, что и для проточной установки, за исключением подачи углеводорода, который подавали через петлю объемом 1 мл, загрузка катализатора составляла 0.2 г.

Каталитические данные для конверсии циклогексана и метилциклогексана в импульсной и проточной установке представлены в табл. 2–4. Из состава продуктов видно, что в случае цеолитов вместо целевой реакции раскрытия циклов преобладают реакции дегидрирования и крекинга, особенно при высоких температурах. Эти реакции приводят к образованию бензола и легких продуктов C₁–C₃. Также идут реакции изомеризации циклогексана в метилциклопентан и *n*-гексана в метилпентаны. Наилучшие результаты в раскрытии циклогексана показал цеолит 0.5Pt/LaNaX. При конверсии циклогексана около 86% содержание гексанов в смеси составило несколько более 4%. На основных формах цеолитов основным процессом является дегидрирование с образованием бензола, а на кислотных формах (H- и La-формы) преобладают реакции крекинга и изомеризации в метилциклопентан.

Отметим, что рутениевые системы катализируют реакцию гидронолиза с получением легких газов C₁–C₄. Для кислотных форм цеолитов отмечено также образование некоторого количества более тяжелых продуктов C₆₊, видимо, за счет вторичных реакций олигомеризации продуктов крекинга (олефинов) и алкилирования циклических углеводородов ненасыщенными продуктами крекинга.

Таблица 1. Равновесный состав (мас.%) реакционной смеси для раскрытия циклогексана

<i>T</i> , °C	Циклогексан	H ₂	<i>n</i> -C ₆ H ₁₄
100	1.0	0.02	98.98
200	3.9	0.1	96.0
300	10.7	0.3	89.0
400	20.6	0.5	78.9
500	33.3	0.8	65.9
	Циклогексан	H ₂	2-Метилпентан
100	0.5	0.01	99.49
200	2.9	0.1	97
300	7.8	0.2	92
400	16.6	0.4	83
500	29.3	0.7	70

Таблица 2. Конверсия циклогексана на цеолитных катализаторах в импульсном режиме при атмосферном давлении ($C_6H_{12} : H_2 = 1 : 11$ (об.); загрузка катализатора – 200 мг; He – газ-носитель, 1.2 л/ч; объем импульса смеси 1 мл)

Катализатор	T, °C	Состав смеси углеводородов, мас. %					
		C ₁ –C ₅	C ₆	МЦП	ЦГ	C ₆ H ₆	C ₆₊
0.5Pt/NaY	210	1.9	–	–	98.1	–	
	265	0.2	–	–	–	99.8	
	315	0.7	–	–	–	99.3	
1Pt/NaX	265–320	–	–	–	–	≈100	
1Rh/KL	210	0.8	–	0.2	86.7	12.3	
	265	3.0	0.05	0.05	39.9	57.0	
	320	11.3	–	–	0.2	87.6	
1Rh/NaY	210	3.0	–	4.4	83.6	9.0	
	265	3.6	–	–	–	96.4	
	315	4.3	–	–	–	94.3	0.9
1Ru/KL	210	0.8	–	0.1	99.1	–	
	265	5.5	–	0.1	92.7	1.7	
	315	22.5	–	0.1	72.0	5.3	0.1
1Ru/NaY	210	0.5	–	1.1	98.2	0.2	
	265	2.1	–	0.9	96.4	0.4	0.2
	315	11.1	–	0.7	86.8	1.4	
0.5Pt/LaY, FAU	210	0.1	–	20.1	26.3	53.5	–
	230	3.4	–	16.9	12.0	65.3	2.4
	265	6.0	0.7	4.5	0.9	84.1	3.8
	315	6.8	0.75	0.05	–	91.3	1.1
0.5Pt/H-β	210	–	1.4	35.9	54.0	8.7	–
	265	10.6	1.4	16.0	10.6	58.5	2.9
	315	13.0	–	–	–	79.0	8.0
0.5Pt/0.65La 0.33Ca0.02NaY	210	–	0.2	26.2	68.2	5.4	–
	265	8.6	0.9	13.4	16.7	60.4	–
	315	9.5	0.9	0.5	0.1	88.0	1.0
0.5Pt/LaNaX	210	–	–	19.0	80.7	0.3	
	265	15.4	2.1	23.4	58.5	0.6	
	315	71.4	4.1	10.5	14.0		
1Rh/LaNaX	210	1.9	–	8.3	89.6	0.2	
	265	21.2	2.1	8.3	67.3	1.1	
	315	99.6	–	–	–	0.4	
1Ru/LaNaX	210	0.7	–	0.5	98.8		
	265	4.4	–	2.8	92.8	–	
	315	20.1	0.8	7.8	71.2	0.1	
	350	30.0	2.2	11.5	56.1	0.2	

Таблица 3. Конверсия метилциклопентана на цеолитных катализаторах в импульсном режиме при атмосферном давлении (S – селективность в раскрытии цикла, $C_6H_{12} : H_2 = 1 : 11$ (об.); загрузка катализатора – 200 мг; He – газ-носитель, 1.2 л/ч; объем импульса смеси 1 мл)

Катализатор	$T, ^\circ C$	$S, \%$	Состав смеси углеводородов, мас. %					
			C_1-C_5	C_6H_{14}	МЦП	ЦГ	C_6H_6	C_{6+}
0.5Pt/NaY	265	12.4	0.05	1.6	87.1	8.2	3.0	0.05
1Pt/NaX	320	50.6	1.1	13.2*	73.9	5.3	6.1	0.4
	350	58.2	3.2	23.5*	59.6	4.6	7.4	1.7
1Rh/KL	265	33.1	4.6	4.6	86.1	3.8	0.9	–
	315	14.0	16.4	3.8	72.9	2.1	3.9	0.9
1Rh/NaY	265	23.1	11.3	4.3	81.4	2.7	–	0.3
1Ru/KL	265	7.8	4.2	0.7	91.0	4.1	–	–
	315	4.3	14.3	0.7	83.9	1.1	–	–
1Ru/NaY	315	4.5	8.2	0.7	84.4	6.7	–	–
0.5Pt/H- β	210	7.2	–	1.3	81.9	14.0	2.8	–
	265	1.8	17.9	1.8	1.9	0.3	27.5	50.6
	315	–	33.2	–	–	–	55.6	11.2
0.5Pt/0.65La	210	–	3.6	–	86.1	8.7	1.6	–
0.33Ca0.02NaY	265	17.1	15.4	6.3	63.2	7.2	7.9	–
0.5Pt/LaNaX	265	16.7	23.3	7.3	56.4	10.5	2.3	0.2
1Rh/LaNaX	265	26.0	11.0	6.9	73.5	7.8	0.7	0.1
	280	24.9	21.9	9.7	61.0	6.7	0.7	–
	315	14.3	50.8	9.4	34.4	4.6	0.8	–
1Ru/LaNaX	265	14.2	7.2	2.0	85.9	4.7	0.2	–
	315	16.0	26.5	6.2	61.2	5.4	0.7	–
	350	12.9	57.2	9.5	26.4	6.4	0.5	–

* Доля $n-C_6H_{14}$ в C_6 парафинах ~6–7%.

Обращает на себя внимание различие в поведении катализаторов в конверсии циклогексана и метилциклопентана (табл. 2 и 3). В отличие от циклогексана конверсия метилциклопентана протекает с образованием значительного количества гексанов (до 23.5%), в том числе n -гексана (до 6–7% в реакционной смеси), причем это более характерно для щелочных форм цеолитов, тогда как на кислотных формах, как и в случае циклогексана идут процессы крекинга. Для цеолита 1%Pt/NaX селективность в образовании гексанов (продуктов прямого раскрытия цикла) достигает 50–60% в отличие от конверсии циклогексана на том же катализаторе. С другой стороны, образование бензола незначительно, поскольку оно должно протекать через образование циклогексана и его последующего дегидрирования. Отметим, что и содержание циклогексана в смеси невелико, даже при использовании в качестве катализаторов кислотных форм цеолитов, в отличие

от содержания метилциклопентана при конверсии циклогексана.

Все эти данные свидетельствуют о том, что конверсия этих двух углеводородов протекает по различным маршрутам на цеолитных катализаторах. Обычно полагают, что раскрытие циклогексановых структур происходит через образование метилциклопентановых структур, однако полученные результаты свидетельствуют о том, что это не совсем так.

Проведение процесса в проточной непрерывной системе показало, что конверсия циклогексана на щелочных формах цеолитов, содержащих благородные металлы, приводит, в основном, к продуктам дегидрирования. Выход метилциклопентана на этих системах невелик (<3–5%). Напротив, на кислотных формах цеолитов (H- или La-формы) кроме бензола образуются метилциклопентан, C_6 -парафины и продукты крекинга. Выход метилциклопентана увеличивается с по-

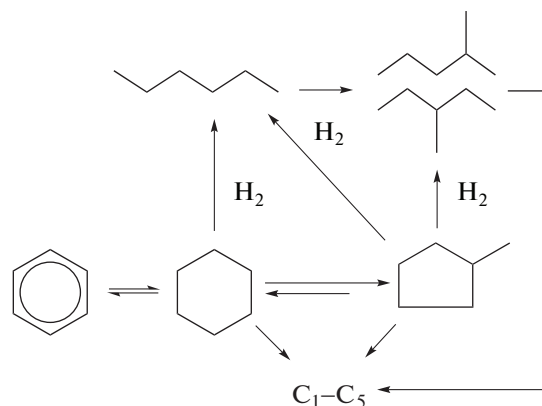
Таблица 4. Конверсия циклогексана в непрерывной проточной установке при атмосферном давлении. $C_6H_{12}:H_2 = 1:11$ (об.); $VHSV = 0.3 \text{ ч}^{-1}$; загрузка катализатора 0.8 г.

Катализатор	t , мин	T , °C	Состав продуктов, мас. %					
			C_1-C_5	МЦП	C_6H_{14}	ЦГ	C_6H_6	C_{6+}
0.5Pt/NaX	10	265	—	—	—	85	15	—
	20	265	—	—	—	84	16	—
	30	315	—	—	—	24	76	—
	60	210	—	—	—	98	2	—
	70	265	—	—	—	83	17	—
0.5Pd/NaY	5	265	—	—	—	74	26	—
	40	315	—	1	—	64	35	—
0.5Pt/NaY	10	265	—	—	—	96	4	—
	25	315	—	2	—	77	21	—
	40	335	—	3	—	67	30	—
0.5Pt/KL	5	330	—	5	—	66	6	—
	20	315	—	2	—	89	9	—
	30	280	—	1	—	94	5	—
	40	265	—	—	—	97	3	—
	100	210	—	—	—	100	—	—
0.5Pt/NaLaX	5	265	10	46	—	36	8	—
	20	265	21	34	1	37	8	—
	30	315	29	27	2	28	24	—
0.5Pt/H- β	5	265	31	40	5	9	15	—
	20	265	25	45	4	10	16	—
	40	265	18	51	3	10	18	—
	70	315	9	3	2	—	79	—
	140	265	2	50	1	13	34	—
0.5Pt/HZSM-5	10	340	48	1	1	7	2	2
	25	315	43.5	5	2.5	45	2	2
	60	280	22	6	2	69	1	—
	70	265	8	5	1	86	—	—

нижением температуры реакции в отличие от продуктов крекинга. Наибольшие выходы метилциклопентана (~20–23%) наблюдаются для 0.5%Pt/LaNaX и 1%Pt/LaY. Максимальная активность в раскрытии циклогексана установлена для 0.5%Pt/LaNaX (4.1% алканов C_6), 1%Rh/LaNaX (2.1%), и 1%Ru/LaNaX (2.2%). На этих катализаторах ароматические продукты не образуются, а доля продуктов крекинга значительна. Однако селективность по продуктам раскрытия циклов остается низкой (4–5%). Отметим цеолит Pt/H-VEA, который проявляет умеренную активность в раскрытии циклов.

Таким образом, полученные результаты могут быть объяснены схемой, которая включает реакции изомеризации метилциклопентана в цикло-

гексан и наоборот, крекинг, дегидрирование циклогексана, раскрытие обоих циклов:



Очевидно, что присутствие сильных кислотных центров в высокой концентрации (Н-формы) приводит к образованию значительного количества продуктов крекинга. Однако некоторое количество кислотных центров (желательно средней силы) все же необходимо для осуществления процесса.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 19-03-00808).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tailleur R.G.* // Fuel Proc. Technol. 2006. V. 87. № 9. P. 759.
2. *Cusher N.A.* // In: Handbook of Petroleum Refining Processes, McGraw-Hill, New York, 1986.
3. *McVicker G.B., Daage M., Touvelle M.S. et al.* // J. Catal. 2002. V. 210. № 1. P. 137.
4. *Vaarkamp M., Dijkstra P., van Grondelle J. et al.* // Ibid. 1995. V. 151. P. 330.
5. *Martens J.A.* // Thesis, Univ. Leuven, 1985.
6. *Lam Y.L., Sinfelt J.H.* // J. Catal. 1976. V. 42. P. 319.
7. *Anderson J.B.F., Burch R.* // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1987. V. 83. P. 913.
8. *Sinfelt J.H.* // J. Catal. 1973. V. 29. P. 308.
9. *Somorjai G.A.* // Introduction to Surface Chemistry and Catalysis. New York: Wiley, 1994.
10. *Torok B., Pálinkó I., Bartók M.* // Catal. Lett. 1995. V. 31. P. 421.
11. *Schepers F.J., van Senden J.G., van Broekhoven E.H., Ponec V.J.* // J. Catal. 1985. V. 94. P. 400.
12. *Roberti A., Ponec V., Sachtler W.M.H.* // Ibid. 1973. V. 28. P. 381.
13. *Bolivar C., Leclercq G., Maurelet R. et al.* // Ibid. 1976. V. 45. P. 179.
14. *Miki Y., Yamadaya S., Oba M.* // Ibid. 1977. V. 49. № 3. P. 278.
15. *Kustov L.M., Finashina E.D., Ayaev V.I., Ershov B.G.* // Fuel Process. Technol. 2018. V. 173. P. 270.