

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ 1-БУТЕНА В 2-БУТЕНЫ В ПРИСУТСТВИИ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

© К. А. Дубков, Л. В. Пирютко, А. С. Харитонов

Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, Новосибирск
E-mail: dubkov@catalysis.ru

Поступила в Редакцию 2 октября 2018 г.
После доработки 24 марта 2019 г.
Принята к публикации 22 мая 2019 г.

Исследована возможность достижения равновесия при структурной изомеризации 1-бутена на кислотно-основных катализаторах в интервале температур 20–100°С. Эта реакция может использоваться для увеличения выхода 2-бутена и селективности последующего превращения полученной смеси изомеров в алкилат или метилэтилкетон. Amberlyst 15 и HZSM-5 (Si/Al = 11.5) наиболее активны, причем активность HZSM-5 растет с увеличением содержания Al. MgO и γ -Al₂O₃ малоактивны. Цеолиты HY обладают высокой начальной активностью, но быстро дезактивируются. Дезактивация Amberlyst 15 не обнаружена.

Ключевые слова: *изомеризация; 1-бутен; 2-бутен; Amberlyst 15; цеолиты; HY, HZSM-5*
DOI: 10.1134/S0044461819070065

В процессе нефтепереработки от 5 до 20 мас% исходного сырья превращается в углеводородные газы. Наиболее востребованными компонентами углеводородных газов являются олефины, содержание которых в процессах каталитического крекинга достигает 80%. В частности, C₄-олефины используются для получения высокооктановых компонентов топлива (алкилатов, метил- и этил-*трет*-бутилового эфиров), бутадиеновых каучуков, полиолефинов, метилэтилкетона (МЭК) и других ценных продуктов [1].

Для обеспечения селективного превращения C₄-олефинов обычно требуется их выделение из бутан-бутеновой фракции в виде отдельных компонентов. На практике отработаны процессы выделения 1,3-бутадиена, изобутана и бутена-1. Например, 1,3-бутадиен выделяют методом экстрактивной дистилляции [2], а изобутен — путем экстракции серной кислотой или путем адсорбции на цеолитах [1].

В ряде случаев 2-бутен является более предпочтительным сырьем для дальнейшей переработки в целевые продукты. Так, алкилирование изобутана 2-бутеном в присутствии HF позволяет получать алкилаты с более высокими октановыми числами по сравнению с алкилированием 1-бутеном за счет более высокого выхода триметилпентанов [3, 4], доля кото-

рых среди C₈-продуктов в случае 2-бутена достигает 92% [4].

Перспективным направлением использования олефинов является их селективное окисление оксидом азота(II) в карбонильные соединения [5–10]. Разработка в 2009–2010 гг. процессов получения циклопентанона и циклододеканона стало первым примером промышленного использования N₂O в качестве селективного окислителя [11], что открыло широкие перспективы для разработки новых технологий получения кислородсодержащих продуктов из олефинов.

Окисление бутенов N₂O сопровождается образованием кетонов и альдегидов [12], которые используются как растворители и интермедиаты для синтеза разнообразных химических продуктов [13, 14]. Продукты окисления бутенов могут также найти применение в качестве высокооктановых компонентов моторных топлив [15]. Наибольший практический интерес, в частности, представляет получение метилэтилкетона путем окисления бутенов с помощью N₂O [12, 16]. При этом более высокий выход метилэтилкетона достигается при использовании в качестве исходного сырья 2-бутена [12].

Очевидно, что выход целевых продуктов как в реакции алкилирования, так и в реакции окисления

может быть увеличен путем структурной изомеризации 1-бутена в 2-бутен, при использовании которого эти продукты образуются с более высокой селективностью. Согласно расчетным и экспериментальным данным [17–19], равновесие такой изомеризации в области сравнительно низких температур (до 100°C) сдвинуто в сторону 2-бутена. Например, при 25°C равновесная смесь изомеров бутена содержит лишь 2.6–3% 1-бутена [17, 18], с увеличением температуры равновесная доля 1-бутена в смеси растет. При 80–100°C она составляет 6–6.2% [17, 19], а при 200°C — 10.4% [17]. Это показывает, что для изомеризации 1-бутена в 2-бутен предпочтительны более низкие температуры.

Кинетика и механизм структурной изомеризации 1-бутена в интервале температур 0–100°C исследовались в проточных или статических условиях, например, в присутствии MgO [20, 21], Al₂O₃ [18, 22], La₂O₃ [23–25], ZnO [18, 26], алюмосиликатов [22], цеолитных катализаторов: HZSM-5 [27–29], HZSM-11 [29], ferrierite [29], HY [27, 28], 13X, NaX, KX, RbX [30], CsX [30, 31], сульфатированного сополимера Amberlyst 15 [32, 33]. В этих работах реакция в основном проводилась при низких конверсиях 1-бутена с целью определения констант скоростей реакций взаимного превращения изомеров бутена или тестирования активных центров катализаторов. Авторы использовали разные условия реакции, что затрудняет сопоставление полученных результатов. Равновесие реакции 1-бутен \rightleftharpoons 2-бутены при температурах до 100°C исследовалось лишь в присутствии нескольких гетерогенных катализаторов, например, 0.03% Pd/Al₂O₃ при 0–84°C [19] и 1% Pd на носителях (SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, HZSM-5, H-BEA) при 25°C [3].

Целью данной работы являлась оценка возможности использования традиционных гетерогенных кислотно-основных катализаторов для превращения 1-бутена в 2-бутены, позволяющих достигать близкое к равновесному распределение изомеров в области умеренных температур до 100°C.

Экспериментальная часть

В опытах использовали 1-бутен (Aldrich, чистота 99.2%), который по данным хроматографического анализа содержал 99.2 мол% 1-бутена, 0.56 мол% *транс*-2-бутена и 0.24 мол% *цис*-2-бутена. Изомеризацию 1-бутена проводили в присутствии MgO ($S_{уд} = 220 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$), γ -Al₂O₃ (ЗАО «Промышленные катализаторы», Рязань, $S_{уд} = 250 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) и ряда цеолитных катализаторов структурных типов FAU и MFI производства Zeolyst Co.

Тип FAU представлен цеолитами Y в H-форме: CBV-720 (Si/Al \sim 15, $S_{уд} = 780 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) и CBV-500 (Si/Al = 2.6, $S_{уд} = 750 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$). Цеолиты структуры MFI (типа ZSM-5) с различным содержанием Al использовали как в Na-, так и H-форме: NaZSM-5 (Si/Al = 40, $S_{уд} = 450 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$), CBV-2314 (Si/Al = 11.5, $S_{уд} = 425 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$), CBV-8014 (Si/Al = 40, $S_{уд} = 425 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) CBV-28014 (Si/Al \sim 150, $S_{уд} = 400 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$). MgO готовили согласно [34] путем прокаливания Mg(OH)₂ в вакууме при 500°C. Все катализаторы предварительно прокаливали на воздухе при 450°C в течение 2 ч. Непосредственно перед реакцией γ -Al₂O₃ подвергали вакуумной тренировке в реакторе при 320°C, остальные катализаторы — при 100°C в течение 3 ч. Обозначение цеолитных катализаторов, принятое далее, показывает тип цеолита и его силикатный модуль. Например, образец HY (Si/Al \sim 15) обозначен как HY(15), а HZSM-5 (Si/Al = 40) — как HZSM-5(40). На примере цеолита HZSM-5(40) было показано, что после вакуумной тренировки при 320 или при 100°C катализатор имеет близкую активность.

В качестве катализатора изомеризации также использовали сильнокислотную катионообменную смолу — сульфированный сополимер стирола и дивинилбензола Amberlyst 15 dry (Aldrich, H-форма, $S_{уд} = 45 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$). Его тренировали перед реакцией в вакууме при 60°C в течение 1 ч.

Газофазную изомеризацию 1-бутена проводили в статическом реакторе-автоклаве (фирма Parr) объемом 100 см³ при температуре 20–100°C (преимущественно при 60°C). Катализатор (0.5 г, фракция 0.5–0.25 мм) загружали в реактор и подвергали вакуумной тренировке. Затем реактор охлаждали до 20°C, вводили 15.3 ммоль 1-бутена и быстро нагревали реактор (10 град·мин⁻¹) до температуры реакции. Газовую фазу интенсивно перемешивали с помощью мешалки (скорость вращения 300 об·мин⁻¹). Во время реакции периодически отбирали пробу газовой фазы (10 мкл) через пробоотборник (объем 1 см³) с помощью шприца объемом 50 мкл для последующего анализа. В случае проведения последовательных циклов изомеризации на одной навеске катализатора образец вакуумировали после каждого цикла при температуре реакции в течение 5 мин.

Состав газовой фазы в ходе реакции анализировали с использованием хроматографа Кристалл 2000, снабженного пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой PlotU (длина 30 м, диаметр 0.32 мм, температура 120–160°C, газ-носитель — гелий, расход 30 см³·мин⁻¹). Из данных анализа рассчитывали доли 1-бутена, *транс*-2-бутена и *цис*-2-бутена в смеси, а также конверсию 1-бутена. Отметим, что

в использованных условиях изобутен не образуется. Это вполне согласуется с результатами работ [35, 36], которые показывают, что скелетная изомеризация 1-бутена на цеолитных катализаторах протекает при значительно более высоких температурах (300–480°C) с выходом изобутена до 40%.

Обсуждение результатов

Результаты изомеризации 1-бутена в присутствии MgO, γ -Al₂O₃ и цеолитов HY показаны в табл. 1. Видно, что катализаторы MgO и γ -Al₂O₃ неактивны в реакции при 60 и 20°C соответственно. При 100°C γ -Al₂O₃ показывает низкую активность — после 62 ч реакции конверсия 1-бутена составляет 79.3%, а его доля в смеси с *транс*- и *цис*- 2-бутенами снижается от исходного значения 99.2% до 20.5%, что значительно

выше равновесной доли 1-бутена, которая при 100°C составляет около 6% [17].

Активность цеолитных катализаторов HY(15) и HY(2.6) в изомеризации 1-бутена значительно выше (табл. 1). Например, в присутствии HY(15) уже через 2 ч реакции конверсия 1-бутена достигает 89.6%, а его доля в смеси с 2-бутенами снижается до 10.4% (табл. 1). Однако с увеличением времени реакции до 5 ч эти показатели изменяются незначительно, очевидно, вследствие дезактивации катализатора. Кроме того, через 19 ч реакции смесь бутенов израсходовалась, а выгруженный катализатор имел темно-коричневый цвет. Это свидетельствует о протекании побочных реакций, приводящих к отложению «кокса» на катализаторе.

Цеолит HY(2.6) также изменяет цвет и дезактивируется в ходе реакции (табл. 1). В этом случае кон-

Таблица 1
Изомеризация 1-бутена в присутствии γ -Al₂O₃, MgO и цеолитов HY

| Катализатор | Тренировка | Температура, °C | Продолжительность опыта, ч | Конверсия 1-C ₄ H ₈ , % | Распределение изомеров бутена, мол% | | | | Другие продукты, мол% |
|--|--|-----------------|----------------------------|---|-------------------------------------|---|---|------------------|-----------------------|
| | | | | | 1-C ₄ H ₈ | <i>транс</i> -C ₄ H ₈ | <i>цис</i> -C ₄ H ₈ | <i>транс/цис</i> | |
| MgO | Воздух 450°C 2 ч, вакуум 100°C 3 ч | 60 | 0 | 0 | 99.2 | 0.56 | 0.24 | 2.33 | 0.2 |
| | | | 1 | 0.4 | 98.8 | 0.85 | 0.35 | 2.4 | |
| | | | 3.5 | 0.4 | 98.8 | 0.85 | 0.35 | 2.4 | |
| | | | 18.5 | 0.7 | 98.5 | 1.05 | 0.45 | 2.3 | |
| γ -Al ₂ O ₃ | Воздух 500°C 2 ч, вакуум 320°C 3 ч | 20 | 0 | 0 | 99.2 | 0.56 | 0.24 | 2.33 | 0.2 |
| | | | 1 | 0.1 | 99.1 | 0.65 | 0.25 | 2.6 | |
| | | | 2 | 0 | 99.2 | 0.56 | 0.24 | 2.3 | |
| | | | 6 | 0.1 | 99.3 | 0.5 | 0.2 | 2.5 | |
| γ -Al ₂ O ₃ | Воздух 500°C 2 ч, вакуум 320°C 3 ч | 100 | 0 | 0 | 99.2 | 0.56 | 0.24 | 2.33 | 0.2 |
| | | | 14.25 | 41.3 | 58.2 | 27.9 | 13.9 | 2.01 | |
| | | | 37.67 | 67 | 32.7 | 45 | 22.3 | 2.02 | |
| | | | 47.5 | 74.3 | 25.5 | 49.8 | 24.8 | 2.01 | |
| | | | 62 | 79.3 | 20.5 | 52.9 | 26.6 | 2.0 | |
| HY(15) | Воздух 500°C 2 ч, вакуум 100°C 3 ч | 60 | 0 | 0 | 99.2 | 0.56 | 0.24 | 2.33 | 0.2 |
| | | | 1 | 83.8 | 16.1 | 47.3 | 36.6 | 1.3 | |
| | | | 2 | 89.6 | 10.4 | 54.6 | 35 | 1.56 | |
| | | | 3 | 90.3 | 9.6 | 57.5 | 32.8 | 1.75 | |
| | | | 5 | 90.8 | 9.1 | 60.7 | 30.2 | 2.01 | |
| | | | 19 | — | — | — | — | — | |
| HY(2.6) | Воздух 500°C 2 ч, вакуум 100°C 3 ч | 60 | 0 | 0 | 99.2 | 0.56 | 0.24 | 2.33 | 0.2 |
| | | | 1 | 79.1 | 20.7 | 39.2 | 40.1 | 0.98 | |
| | | | 2.67 | 87.4 | 12.5 | 47.5 | 40 | 1.19 | |
| | | | 5.5 | 89.6 | 10.3 | 53.3 | 36.4 | 1.47 | |
| | | | 17 | 90.7 | 9.2 | 60.4 | 30.4 | 1.99 | |

версия 1-бутена и его доля в смеси изомеров бутена мало изменяются с увеличением времени реакции от 5.5 до 17 ч. Даже через 17 ч реакции доля 1-бутена снижается лишь до 9.2%, не достигая равновесного значения.

Наиболее вероятной причиной дезактивации образцов H γ (15) и H γ (2.6) являются побочные реакции олигомеризации/полимеризации бутенов, которые могут протекать с участием кислотных центров, расположенных в сравнительно крупных полостях цеолитов H γ (диаметр полости достигает 11.8 Å, диаметр окон — 7.4 Å [37, 38]). Эти реакции приводят к образованию нелетучих продуктов, блокирующих активные центры катализатора. Дезактивацию цеолитов H γ и образование полимерных отложений в ходе структурной изомеризации 1-бутена также наблюдали в работах [39, 40]. Наряду с топологическими особенностями цеолитов Y образованию олигомерных молекул может способствовать и сравнительно высокая концентрация кислотных центров.

В табл. 2 приведены результаты изомеризации 1-бутена в присутствии цеолитов ZSM-5 при 60°C. Видно, что NaZSM-5(40) неактивен в реакции в отличие от цеолитов ZSM-5 в H-форме. Следовательно, изомеризация 1-бутена протекает с участием брэнстедовских кислотных центров (БКЦ) цеолитов, что согласуется с данными [28, 39, 40]. Такие центры представляют собой мостиковые гидроксильные группы Si–OH–Al, связанные с решеточными атомами Al в каналах цеолита [36, 41, 42].

В случае образцов HZSM-5(150), HZSM-5(40) и HZSM-5(11.5) конверсия 1-бутена, например, через 1 ч реакции составляет соответственно 13.2, 80.4 и 89.1%. Таким образом, активность цеолитов HZSM-5 растет с понижением силикатного модуля. Очевидно, что это связано с ростом концентрации БКЦ с увеличением содержания Al в решетке цеолита [41, 43, 44]. В присутствии самого активного катализатора HZSM-5(11.5) через 5 ч реакции доля 1-бутена в смеси уменьшается до 7.1% (табл. 2), что близко к равновесному значению.

Обращает на себя внимание, что в случае этого катализатора отношение доли *транс*-2-бутена к доле *цис*-2-бутена в смеси (отношение *транс/цис*) уменьшается в начальный период реакции от исходного значения 2.33 до 1.62 через 1 ч реакции (табл. 2). Следовательно, изомеризация 1-бутена в *цис*-2-бутен протекает с более высокой скоростью, чем изомеризация 1-бутена в *транс*-2-бутен. При дальнейшем увеличении времени реакции отношение *транс/цис* возрастает, достигая 1.83 через 2 ч и 2.28 через 5 ч реакции (табл. 2). При этом доля 1-бутена в смеси

уже мало меняется, составляя 7.5–7.1%. Это показывает, что параллельно с изомеризацией 1-бутена в *цис*- и *транс*-изомеры 2-бутена протекает более медленная изомеризация *цис*-2-бутена в *транс*-2-бутен. Скорость этой реакции должна возрасти с увеличением доли *цис*-2-бутена в смеси, что приводит к росту отношения *транс/цис* в конце реакции при приближении системы к равновесию. Зависимость доли *цис*-2-бутена в смеси от времени реакции проходит через максимум (табл. 2). Аналогичные зависимости отношения *транс/цис* от времени реакции наблюдаются в присутствии цеолитов HZSM-5(40) (табл. 2) и H γ (табл. 1).

Согласно данным работы [28], константа скорости для изомеризации *цис*-2-бутена в *транс*-2-бутен в присутствии цеолита HZSM-5 (Si/Al = 40, $S_{уд} = 450 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) при 50°C примерно на порядок ниже, чем константы скорости для изомеризации 1-бутена в *цис*- и *транс*- 2-бутены, что качественно согласуется с нашими результатами.

Для менее активного катализатора HZSM-5(150) в ходе реакции наблюдается очень низкое отношение *транс/цис*, составляющее 0.56 через 1 ч реакции (табл. 2). Это также свидетельствует о более высокой скорости изомеризации 1-бутена в *цис*-2-бутен. Последующий небольшой рост этого отношения до 0.68 с увеличением времени реакции до 26 ч, очевидно, связан с очень медленной изомеризацией *цис*-2-бутена в *транс*-2-бутен, скорость которой значительно ниже по сравнению с другими цеолитными катализаторами, содержащими большее количество Al и соответственно большее количество БКЦ.

Активность цеолита HZSM-5(40) заметно снижается в ходе повторных циклов изомеризации 1-бутена (рис. 1), т. е. катализатор медленно дезактивируется в ходе реакции. Например, через 3 ч реакции в цикле 1 конверсия 1-бутена составляет 87.6%, в цикле 2 — 53.9%, в цикле 3 — 41.5%. Доля 1-бутена в смеси изомеров во втором и третьем циклах не достигает равновесного значения даже через 22.5–25 ч реакции и составляет 10–16.5%.

Результаты двух повторных циклов изомеризации 1-бутена в присутствии более активного катализатора HZSM-5(11.5) (рис. 2) показывают, что этот катализатор также дезактивируется, но, очевидно, в меньшей степени. В этом случае через 3 ч реакции в цикле 1 конверсия 1-бутена составляет 92.5%, в цикле 2 — 83.8%. Состав смеси изомеров бутена, близкий к равновесному, достигается через 5 ч реакции в первом цикле и через 22.3 ч во втором.

Интересно, что активность образца HZSM-5(11.5) (табл. 2) выше по сравнению с цеолитом H γ (15)

Таблица 2

Изомеризация 1-бутена в присутствии цеолитов ZSM-5 (тренировка: вакуум 100°C 3 ч)

| Катализатор | Температура, °C | Продолжительность опыта <i>t</i> , ч | Конверсия 1-C ₄ H ₈ , % | Распределение изомеров бутена, мол% | | | | Другие продукты, мол% |
|--------------|-----------------|--------------------------------------|---|-------------------------------------|---|---|------------------|-----------------------|
| | | | | 1-C ₄ H ₈ | <i>транс</i> -C ₄ H ₈ | <i>цис</i> -C ₄ H ₈ | <i>транс/цис</i> | |
| NaZSM-5(40) | 60 | 0 | 0 | 99.2 | 0.56 | 0.24 | 2.33 | 0.2 |
| | | 2 | 0.8 | 98.4 | 1 | 0.4 | 2.5 | 0.2 |
| | | 26.5 | 1.8 | 97.7 | 1.5 | 0.8 | 1.82 | 0.3 |
| HZSM-5(150) | 60 | 0 | 0 | 99.2 | 0.56 | 0.24 | 2.33 | 0.2 |
| | | 1 | 13.2 | 86.1 | 5 | 8.9 | 0.56 | 0.4 |
| | | 3 | 18.1 | 81.2 | 7 | 11.8 | 0.59 | |
| | | 5 | 22.2 | 77.2 | 8.6 | 14.2 | 0.56 | |
| | | 19 | 30.1 | 69.3 | 12.3 | 18.4 | 0.67 | |
| | 26 | 32.6 | 66.9 | 13.5 | 19.6 | 0.68 | 0.3 | |
| HZSM-5(40) | 60 | 0 | 0 | 99.2 | 0.56 | 0.24 | 2.33 | 0.2 |
| | | 1 | 80.4 | 19.4 | 43.2 | 37.4 | 1.16 | 0.1 |
| | | 3 | 87.6 | 12.3 | 51.5 | 36.2 | 1.42 | 0.2 |
| | | 5 | 91.8 | 8.1 | 57.2 | 34.7 | 1.65 | |
| | | 18 | 92.7 | 7.2 | 63.7 | 29.1 | 2.19 | |
| HZSM-5(11.5) | 60 | 0 | 0 | 99.2 | 0.56 | 0.24 | 2.33 | 0.2 |
| | | 1 | 89.1 | 10.8 | 55.1 | 34.1 | 1.62 | 0.1 |
| | | 2 | 92.4 | 7.5 | 59.8 | 32.7 | 1.83 | |
| | | 3 | 92.5 | 7.4 | 62.6 | 29.7 | 2.12 | 0.2 |
| | | 5 | 92.9 | 7.1 | 64.6 | 28.3 | 2.28 | 0.4 |

(табл. 1) структурного типа FAU с близким значением Si/Al. Это, вероятнее всего, связано с более высокой силой кислотных центров в цеолитах HZSM-5 [45–

47]. Кроме того, образцы HZSM-5 более стабильны. В их присутствии в отличие от образцов HY не наблюдается значительного расходования бутенов. Это

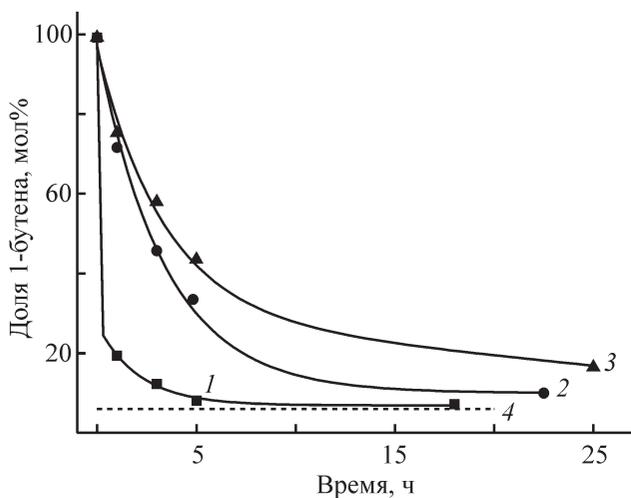


Рис. 1. Повторные циклы изомеризации 1-бутена в присутствии HZSM-5(40) при 60°C.

1 — цикл 1, 2 — цикл 2, 3 — цикл 3, 4 — равновесная доля 1-бутена.

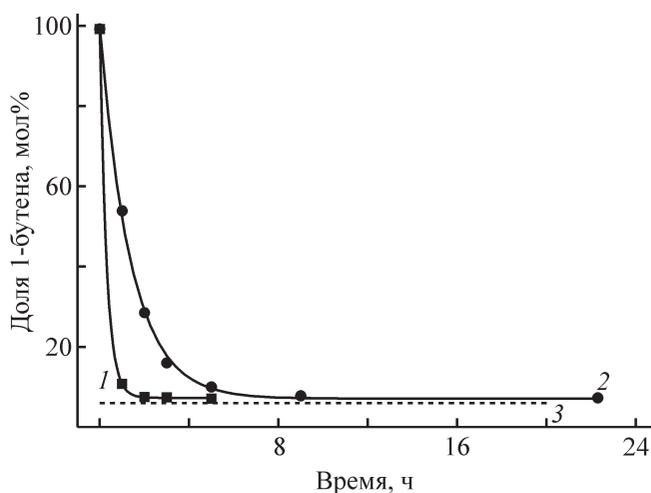


Рис. 2. Повторные циклы изомеризации 1-бутена в присутствии HZSM-5(11.5) при 60°C.

1 — цикл 1, 2 — цикл 2, 3 — равновесная доля 1-бутена.

свидетельствует о лишь небольшом вкладе побочных реакций олигомеризации/полимеризации, которые также могут протекать на цеолитах со структурой MFI [48].

В общем случае концентрация и сила кислотных центров цеолита наряду с особенностями его структуры определяют направление реакций, протекающих при превращениях олефинов на цеолитных катализаторах. Общепринято, что сильные кислотные центры способствуют протеканию реакций крекинга–олигомеризации, а более слабые центры предпочтительны для изомеризации двойной связи [49, 50]. Полученные данные позволяют заключить, что пористая структура цеолита является более важным фактором, влияющим на увеличение селективности и стабильности катализатора в изомеризации 1-бутена в 2-бутены, по сравнению с кислотностью цеолита. Очевидно, что пространственные затруднения в среднепористом цеолите структуры MFI, имеющем каналы диаметром 5.1–5.6 Å [36], способствуют уменьшению вклада таких нежелательных реакций и увеличению селективности в структурной изомеризации 1-бутена по сравнению с широкопористыми цеолитами Y. Аналогичное влияние структуры цеолита на селективность реакции наблюдалось в работах [51, 52] для скелетной изомеризации 1-бутена в изобутен. Таким образом, поиск более активных и селективных цеолитных катализаторов должен включать оптимизацию как кислотных свойств, так и структуры цеолита.

В табл. 3 показано влияние температуры в интервале 20–60°C на изомеризацию 1-бутена в 2-бутен в присутствии H-формы сульфированного сополимера Amberlyst 15. Видно, что с ростом температуры активность катализатора значительно возрастает. Например, через 1 ч реакции при 20°C конверсия 1-бутена составляет всего 6%, при 40°C — 35.1%, при 60°C — 87.9%. Наблюдаемая энергия активации для изомеризации 1-бутена, оцененная из этих данных, составляет около 60 кДж·моль⁻¹. Это значение близко к энергии активации для изомеризации 1-бутена в *транс*- и *цис*-изомеры 2-бутена в присутствии Amberlyst 15 (62.8–69.4 кДж·моль⁻¹), полученной ранее [32]. Довольно высокая энергия активации показывает, что в использованных нами условиях реакция протекает в кинетической области. При 60°C конверсия 1-бутена уже через 3 ч реакции достигает 92.6%, а его доля в смеси изомеров уменьшается до 7.3%, что близко к равновесному значению.

Аналогично цеолиту HZSM-5(11.5) (табл. 2), в присутствии катализатора Amberlyst 15 зависимость отношения *транс/цис* от времени реакции при 40°C проходит через минимум (табл. 3), что также свидетельствует о более высокой скорости изомеризации 1-бутена в *цис*-2-бутен в начальный период реакции. Последующее увеличение отношения *транс/цис*, как и в случае других катализаторов, очевидно, связано с параллельным протеканием более медленной изомеризации *цис*-2-бутена в *транс*-2-бутен. При 60°C

Таблица 3

Изомеризация 1-бутена в присутствии Amberlyst 15 (тренировка: вакуум 60°C 1 ч)

| Температура, °C | Продолжительность опыта t, ч | Конверсия 1-C ₄ H ₈ , % | Распределение изомеров бутена, мол% | | | | Другие продукты, мол% |
|-----------------|------------------------------|---|-------------------------------------|---|---|------------------|-----------------------|
| | | | 1-C ₄ H ₈ | <i>транс</i> -C ₄ H ₈ | <i>цис</i> -C ₄ H ₈ | <i>транс/цис</i> | |
| 20 | 0 | 0 | 99.2 | 0.56 | 0.24 | 2.33 | 0.2 |
| | 1 | 6 | 93.2 | 3.8 | 3 | 1.34 | |
| | 2 | 9.6 | 89.7 | 5.7 | 4.6 | 1.22 | |
| | 19 | 40 | 59.5 | 24.3 | 16.2 | 1.51 | |
| 40 | 0 | 0 | 99.2 | 0.56 | 0.24 | 2.33 | 0.2 |
| | 1 | 35.1 | 64.4 | 21.5 | 14.1 | 1.52 | 0.4 |
| | 2 | 56.6 | 43 | 36.1 | 20.9 | 1.73 | |
| | 4 | 73.2 | 26.6 | 49.8 | 23.6 | 2.11 | |
| | 18 | 92.8 | 7.1 | 67.6 | 25.3 | 2.68 | 0.4 |
| 60 | 0 | 0 | 99.2 | 0.56 | 0.24 | 2.33 | 0.2 |
| | 1 | 87.9 | 12 | 62.1 | 25.9 | 2.4 | 0.4 |
| | 2 | 92.1 | 7.8 | 65.1 | 27.1 | 2.4 | |
| | 3 | 92.6 | 7.3 | 65.4 | 27.3 | 2.4 | 0.6 |

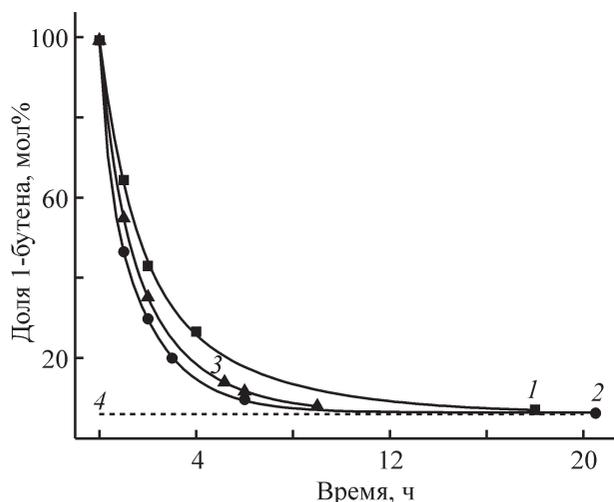


Рис. 3. Повторные циклы изомеризации 1-бутена в присутствии Amberlyst 15 при 40°C.

1 — цикл 1, 2 — цикл 2, 3 — цикл 3, 4 — равновесная доля 1-бутена.

отношение *транс/цис* быстро достигает равновесного значения уже через 1 ч реакции и далее не изменяется (табл. 3). Следовательно, при этой температуре все реакции взаимного превращения изомеров бутена, включая *цис/транс*-изомеризацию, протекают с высокой скоростью.

Катализатор Amberlyst 15 довольно стабилен в условиях реакции (рис. 3). Его активность во втором и третьем циклах изомеризации при 40°C оказывается даже выше, чем в первом цикле. Например, через 2 ч реакции в цикле 1 конверсия 1-бутена составляет 56.6%, а в циклах 2 и 3 — 70 и 64.5% соответственно. Во втором цикле близкое к равновесному распределение изомеров бутена достигается примерно через 20 ч реакции.

Выводы

1. Исследована возможность достижения равновесия в реакции структурной изомеризации 1-бутена в интервале температур 20–100°C в присутствии ряда гетерогенных кислотно-основных катализаторов.

2. Полученные результаты показывают, что образцы MgO и γ -Al₂O₃ малоактивны в этой области температур. Цеолитные катализаторы HY(15) и HY(2.6), несмотря на сравнительно высокую начальную активность при 60°C, довольно быстро дезактивируются в ходе реакции уже в первом цикле изомеризации. Этому способствуют геометрия микропористого пространства широкопористых цеолитов структуры FAU, содержащих большие полости (диаметр до 11.8 Å) с окнами диаметром 7.4 Å, а также сравнительно высо-

кое содержание Al и связанная с ним брэнстедовская кислотность этих цеолитов. Оба фактора ответственны за протекание нежелательных реакций олигомеризации/полимеризации с образованием полимерных отложений, приводящих к дезактивации катализатора.

3. Активность цеолитов HZSM-5 при 60°C растет в ряду HZSM-5(150), HZSM-5(40) и HZSM-5(11.5), что, очевидно, связано с увеличением концентрации БКЦ с уменьшением силикатного модуля (Si/Al) цеолита. Даже при близком содержании Al их стабильность выше по сравнению с цеолитами HY, что, вероятнее всего, обусловлено пространственными затруднениями для образования крупных молекул олигомеров в микропористом пространстве цеолитов HZSM-5 (внутренний диаметр каналов не превышает 5.6 Å, а их пересечений — 9 Å).

4. Среди исследованных катализаторов Amberlyst 15 и HZSM-5(11.5) являются наиболее активными в изомеризации 1-бутена в 2-бутены. В их присутствии состав смеси изомеров, близкий к равновесному, устанавливается через 3–5 ч реакции при 60°C. Однако в отличие от HZSM-5(11.5), который медленно дезактивируется в ходе повторных циклов изомеризации 1-бутена, катализатор Amberlyst 15 стабилен в условиях реакции.

5. Показано, что на всех катализаторах параллельно с изомеризацией 1-бутена в *цис*- и *транс*-изомеры 2-бутена протекает более медленная изомеризация *цис*-2-бутена в *транс*-2-бутен.

Благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Дубков Константин Александрович, д.х.н., ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-8814-4372>

Пирютко Лариса Владимировна, к.х.н., ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-2842-772X>

Харитонов Александр Сергеевич, д.х.н., ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-6829-4568>

Список литературы

[1] Calamur N., Carrera M. E., Wilsak R. A. // Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. 4th Ed. New

- York: John Wiley & Sons, Inc., 1994. V. 4. P. 361–376.
- [2] Sun H. N., Wristers J. P. // Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. 4th Ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1994. V. 4. P. 340–354.
- [3] Li Y., Ma C., Yang H., Zhang Z., Zhang X., Qiao N., Wang J., Hao Z. // Chem. Eng. J. 2016. V. 299. P. 1–7.
- [4] Corma A., Martínez A. // Catal. Rev. Sci. Eng. 1993. V. 35. N 4. P. 483–570.
- [5] Starokon E. V., Dubkov K. A., Babushkin D. E., Parmon V. N., Panov G. I. // Adv. Synth. Catal. 2004. V. 346. P. 268–274.
- [6] Hermans I., Moens B., Peeters J., Jacobs P., Sels B. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2007. V. 9. P. 4269–4274.
- [7] Hermans I., Janssen K., Moens B., Philippaerts A., Van Berlo B., Peeters J., Jacobs P. A., Sels B. // Adv. Synth. Catal. 2007. V. 349. P. 1604–1608.
- [8] Panov G. I., Dubkov K. A., Kharitonov A. S. // Modern Heterogeneous Oxidation Catalysis: Design, Reactions and Characterization / Ed. N. Mizuno. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009. P. 217–252.
- [9] Newman S. G., Lee K., Cai J., Yang L., Green W. H., Jensen K. // Ind. Eng. Chem. Res. 2015. V. 54. P. 4166–4173.
- [10] Дубков К. А., Панов Г. И., Пармон В. Н. // Успехи химии. 2017. Т. 86. № 6. С. 510–529 [Dubkov K. A., Panov G. I., Parmon V. N. // Russ. Chem. Rev. 2017. V. 86. N 6. P. 510–529].
- [11] BASF Starts Up A New Production Facility For Intermediates (BASF News Release, 01.12.2009). URL: <http://www.chemicalonline.com/article.mvc/BASF-Starts-Up-A-New-Production-Facility-For-0001> (дата обращения: 21.09.2018).
- [12] Семиколонов С. В., Дубков К. А., Староконь Е. В., Бабушкин Д. Э., Панов Г. И. // Изв РАН. Сер. хим. 2005. № 5. С. 925–933 [Semikolenov S. V., Dubkov K. A., Starokon E. V., Babushkin D. E., Panov G. I. // Russ. Chem. Bull. 2005. V. 54. N 4. P. 948–956].
- [13] Sheldon R. A., Kochi J. K. Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds. London: Acad. Press, 1981. 446 p.
- [14] Hudlicky M. Oxidation in Organic Chemistry. Washington DC: ACS, 1990. 433 p.
- [15] Харитонов А. С., Иванов Д. П., Парфенов М. В., Пирютко Л. В., Семиколонов С. В., Дубков К. А., Перейма В. Ю., Носков А. С., Кондрашев Д. О., Клейменов А. В., Ведерников О. С., Кузнецов С. Е., Галкин В. В., Абрашенок П. А. // Катализ в промышленности. 2016. № 6. С. 48–56 [Kharitonov A. S., Ivanov D. P., Parfenov M. V., Piryutko L. V., Semikolenov S. V., Dubkov K. A., Pereima V. Y., Noskov A. S., Kondrashev D. O., Kleymenov A. V., Vedernikov O. S., Kuznetsov S. E., Galkin V. V., Abrashenkov P. A. // Catal. Ind. 2017. V. 9. N 3. P. 204–211].
- [16] Пат. РФ 2570818 С1 (опубл. 2015). Способ получения карбонильных соединений С2–С4.
- [17] Stull D. R., Westrum E. F., Sinke G. C. The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds, New York: John Wiley & Sons Inc., 1969. 882 p.
- [18] Dent A. L., Kokes R. J. // J. Phys. Chem. 1970. V. 76. N 4. P. 487–491.
- [19] Meyer E. F., Stroz D. G. // JACS. 1972. V. 94. N 18. P. 6344–6347.
- [20] Matsuda T., Tanabe J., Hayashi N., Sasaki Y., Miura H., Sugiyama K. // Bull. Chem. Soc. Jap. 1982. V. 55. P. 22–31.
- [21] Baird M. J., Lunsford J. H. // J. Catal. 1972. V. 26. P. 440–450.
- [22] Gerberich H. R., Hall W. K. // J. Catal. 1966. V. 5. P. 99–110.
- [23] Rosynek M. P., Fox J. S., Jensen J. L. // J. Catal. 1981. V. 71. P. 64–77.
- [24] Rosynek M. P., Fox J. S. // J. Catal. 1977. V. 49. P. 285–293.
- [25] Goldwasser J., Hall W. K. // J. Catal. 1980. V. 63. P. 520–522.
- [26] Chang C. C., Conner W. C., Kokes R. J. // J. Phys. Chem. 1973. V. 77. N 16. P. 1957–1964.
- [27] Tsuchiya S., Kawasaki S., Mikami M., Imamura H. // Zeolites. 1987 V. 7. P. 4–6.
- [28] Tsuchiya S., Ito S. // Zeolites. 1983. V. 3. P. 193–194.
- [29] Harrison I. D., Leach H. F., Whan D. A. // Zeolites. 1987. V. 7. 21–27.
- [30] Tsuji H., Yagi F., Hattori H. // Chem. Lett. 1991. V. 20. N 11. P. 1881–1884.
- [31] Li J. H., Davis R. J. // Appl. Catal. A: General. 2003. V. 239. P. 59–70.
- [32] Slomkiewicz P. M. // Appl. Catal. A: General. 2006. V. 301. N 2. P. 232–240.
- [33] Slomkiewicz P. M. // React. Funct. Polym. 1997. V. 33. N 2–3. P. 299–304.
- [34] Chesnokov V. V., Bedilo A. F., Heroux D. S., Mishakov I. V., Klabunde K. J. // J. Catal. 2003. V. 218. P. 438–446.
- [35] Simon M., Suib S., O'Young C. L. // J. Catal. 1994. V. 147. P. 484–493.
- [36] Wichterlova B., Zilkova N., Uvarova E., Cejka J., Sarv P., Paganini C., Lercher J. A. // Appl. Catal. A: General. 1999. V. 182. P. 297–308.
- [37] Hensen E. J. M., van Veen J. A. R. // Catal. Tod. 2003. V. 86. P. 87–109.
- [38] Qiao Z. A., Huo Q.-S. // Modern Inorganic Synthetic Chemistry. 2nd Ed. / Eds R. Xu, Y. Xu. Amsterdam: Elsevier, 2017. P. 389–428.
- [39] Weeks T. J., Bolton A. P. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1. 1974. V. 70. P. 1676–1684.
- [40] Jacobs P. A., Declerck L. J., Vandamme L. J., Uytterhoeven J. B. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1. 1975. V. 71. P. 1545–1556.

- [41] Haag W. O., Lago R. M., Weisz P. B. // *Nature*. 1984. V. 309. P. 589–591.
- [42] Woolery G. L., Kuehl G. H., Timken H. C., Chester A. W., Vartuli J. C. // *Zeolites*. 1997. V. 19. P. 288–296.
- [43] Costa C., Dzikh I. P., Lopes J. M., Lemos F., Ribeiro F. R. // *J. Mol. Catal. A: Chemical*. 2000. V. 154. P. 193–201.
- [44] Benito P.-L., Gayubo A. G., Aguayo A. T., Olazar M., Bilbao J. // *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 1996. V. 66. P. 183–191.
- [45] Auroux A., Bolis V., Wierzchowski P., Gravelle P. C., Vedrine J. C. // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*. 1979. V. 75. P. 2544–2555.
- [46] Hidalgo C. V., Tadashi H. I., Niwa H. M., Murakami Y. // *J. Catal.* 1984. V. 85. P. 362–369.
- [47] Wang H., Liu Z., Sun C., Wang G. // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 2004. V. 154. P. 2773–2780.
- [48] Harrison I. D., Leach H. F., Whan D. A. // *Zeolites*. 1987. V. 7. P. 21–27.
- [49] O'Young C. L., Xub W.-Q., Simonb M., Suib S. L. // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1994. V. 84. P. 1671–1676.
- [50] Byggningsbacka R., Lindfors L.-E., Kumar N. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1997. V. 36. P. 2990–2995.
- [51] Asensi M. A., Corma A., Martinez A. // *J. Catal.* 1996. V. 158. P. 561–569.
- [52] van Donk S., Bitter J. H., de Jong K. P. // *Appl. Catal. A: General*. 2001. V. 212. P. 97–116.
-