

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ СИСТЕМА НА ОСНОВЕ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКООКТАНОВЫХ КОМПОНЕНТОВ БЕНЗИНОВЫХ ТОПЛИВ В РЕАКЦИИ ИЗОМЕРИЗАЦИИ ЛЕГКИХ *n*-ПАРАФИНОВ

© Е. С. Бурдакова, В. В. Петров

Комсомольский-на-Амуре государственный университет,
681013, Хабаровский край, г. Комсомольск-на-Амуре, пр. Ленина, д. 27
E-mail: aiyankat@gmail.com

Поступила в Редакцию 30 октября 2019 г.
После доработки 28 января 2020 г.
Принята к публикации 21 февраля 2020 г.

Изучены особенности процесса изомеризации легких углеводородов с целью получения высокооктановых компонентов бензиновых топлив в среде суперкислотных катализаторов на основе ионной жидкости триметиламин гидрохлорид–хлорид алюминия с добавлением различных солей. В работе исследованы некоторые физико-химические свойства полученных каталитических систем: плотность, вязкость, температурная стабильность. Выявлены закономерности влияния физико-химических свойств катализаторов, а также параметров проведения эксперимента на каталитическую активность систем.

Ключевые слова: ионная жидкость; изомеризация; триметиламин гидрохлорид–хлорид алюминия; оксид алюминия; топлива; высокооктановые компоненты

DOI: 10.31857/S004446182006016X

Особый интерес для нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности представляет рациональное использование ресурсов легкого углеводородного сырья, получаемого из парафинистых нефтей, доля которых в общем объеме нефтепереработки является преобладающей. Бензиновые фракции таких нефтей обычно содержат значительное количество алканов с преобладанием нормальных структур над разветвленными и, как следствие, характеризуются низкой детонационной стойкостью. Для повышения детонационной стойкости легких фракций автомобильного бензина, а также увеличения во вторичных процессах нефтепереработки выхода изопентана, используемого в производстве изопренового каучука, в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленно-

сти широко применяются процессы изомеризации *n*-пентана и легких бензиновых (пентан-гексановых) фракций.

Изомеризация является каталитическим процессом. Современный рынок низкотемпературных катализаторов представлен промотированным хлором оксидом алюминия и сульфатированными оксидами металлов, позволяющих проводить процесс при 120–180 и 180–210°C соответственно.

Ионные жидкости — низкотемпературные расплавы органических и неорганических солей — широкий класс соединений, обладающих уникальными сверхкислотными свойствами, привлекающих внимание при исследовании их каталитической активности. Метод изомеризации углеводородов в присутствии ионной жидкости является удобным и

заключается в простом эффективном перемешивании двух жидких фаз в течение требуемого времени при обычном давлении в интервале температур 0–80°C. Представленные современным рынком катализаторы изомеризации позволяют проводить процесс при достаточно высоких температурах, что не является благоприятным условием для основных термодинамических показателей этого процесса [1–6].

Целью работы являлось создание новых каталитических систем на основе ионных жидкостей и изучение их каталитической активности в реакциях изомеризации алканов.

Экспериментальная часть

Для проведения эксперимента использовали безводные реактивы марки ч.д.а. — триметиламин гидрохлорид, хлорид алюминия, сульфат меди, комплекс меди с хлоридом 2,3,5-трифенилтетразолия, комплекс алюминия с хлоридом 2,3,5-трифенилтетразолия, комплекс кобальта с хлоридом 2,3,5-трифенилтетразолия. Приготовление ионной жидкости осуществляли смешением органической соли (триметиламин гидрохлорид) и галогенида металла (хлорид алюминия) в мольном соотношении 1:2 в инертной среде (азот). Процесс изомеризации осуществляли в реакторе периодического действия из нержавеющей стали, в который загружался катализатор и исследуемое сырье. Герметично закрытый реактор погружали в масляную баню, предварительно разогретую до нужной температуры. По окончании эксперимента газообразные продукты отбирали в пикнометр, а катализат — в виалу для дальнейшего качественного

и количественного анализа. Качественный и количественный анализ полученных продуктов проводили с помощью газового хроматографа GC-2010 Plus фирмы Shimadzu, снабженного капиллярной колонкой Petrocol DH 50.2 × 0.2 мм × 0.5 мм с неподвижной фазой — поли(диметилсилоксан). Параметры работы хроматографа устанавливали в соответствии с ГОСТ Р 52714–2007 «Бензины автомобильные. Определение индивидуального и группового углеводородного состава методом капиллярной газовой хроматографии».

Для определения температурных характеристик каталитических систем на основе ионных жидкостей использовали термогравиметрический анализ совместно с дифференциальной сканирующей калориметрией на синхронном термоанализаторе STA 409 PCLuxx фирмы Netzsch.

ИК-спектры регистрировали на приборе Shimadzu IRAffinity-1 с использованием приставки однократного отражения MIRacle 10, оснащенной германиевым кристаллом. Диапазон измерения 400–4000 см⁻¹, разрешение 0.5.

На основе экспериментальных данных, полученных ранее [7, 8], в качестве сокатализаторов для ионной жидкости триметиламин гидрохлорид–хлорид алюминия выбраны соединения, показывающие высокую промотирующую эффективность по отношению к ионной жидкости триэтиламин гидрохлорид–хлорид алюминия (табл. 1).

Обсуждение результатов

Каталитические системы на основе ионной жидкости триметиламин гидрохлорид–хлорид алюминия с

Таблица 1

Состав каталитических систем на основе ионной жидкости триметиламин гидрохлорид–хлорид алюминия с добавлением неорганических солей

Название	Состав		
МА-0	Триметиламин гидрохлорид 2.320 г	Хлорид алюминия 6.487 г	—
МАТМ	Триметиламин гидрохлорид 2.320 г	Хлорид алюминия 6.487 г	Комплекс меди с хлоридом 2,3,5-трифенилтетразолия (C ₁₀ H ₁₅ N ₄) ₂ [CuCl ₄] 0.0163 моль/моль
МАТА	Триметиламин гидрохлорид 2.320 г	Хлорид алюминия 6.487 г	Комплекс алюминия с хлоридом 2,3,5-трифенилтетразолия (C ₁₀ H ₁₅ N ₄) ₂ [AlCl ₄] 0.0163 моль/моль
МАТК	Триметиламин гидрохлорид 2.320 г	Хлорид алюминия 6.487 г	Комплекс кобальта с хлоридом 2,3,5-трифенилтетразолия (C ₁₀ H ₁₅ N ₄) ₂ [CoCl ₄] 0.0163 моль/моль
МАСМ	Триметиламин гидрохлорид 2.320 г	Хлорид алюминия 6.487 г	Сульфат меди 0.0163 моль/моль

добавлением солей не показали высокой активности в реакциях изомеризации углеводородов по сравнению с чистой ионной жидкостью.

Максимальная конверсия *n*-гексана соответствует каталитической системе триметиламин гидрохлорид–хлорид алюминия–сульфат меди и составляет 87% при 60°C. В присутствии комплексов алюминия и кобальта конверсия ниже при всех температурах в сравнении с образцом без добавок (рис. 1, *a*).

Селективность по изобутану и изогексанам для чистой ионной жидкости с повышением температуры от 40 до 100°C практически не изменяется (рис. 1, *б*). Селективность по изобутану самая высокая у образца МАТА и составляет 29%. Максимальная селективность по изопентану соответствует образцам МАТА и МАТК на основе ионной жидкости триметиламин гидрохлорид–хлорид алюминия с добавлением комплексов алюминия и кобальта с хлоридом

2,3,5-трифенилтетразолия при 80°C и равна 31%. Селективность по изопентану для всех образцов, за исключением МА-0, с увеличением температуры с 40 до 80°C возрастает, достигая максимума, а затем при дальнейшем повышении температуры падает (рис. 1, *в*).

Самой высокой селективностью по изогексанам обладают каталитические системы МАТА (при 40°C) и МАТК (при 80°C). С увеличением температуры селективность катализатора МАТА (с добавлением комплекса алюминия) снижается, а катализатора МАТК (с добавлением комплекса кобальта) возрастает, достигает максимума при 80°C, а затем падает. Селективность по изогексанам для образца МА-0 с увеличением температуры не изменяется (рис. 1, *г*).

Изменение активности ионной жидкости в присутствии комплексных соединений на основе хло-

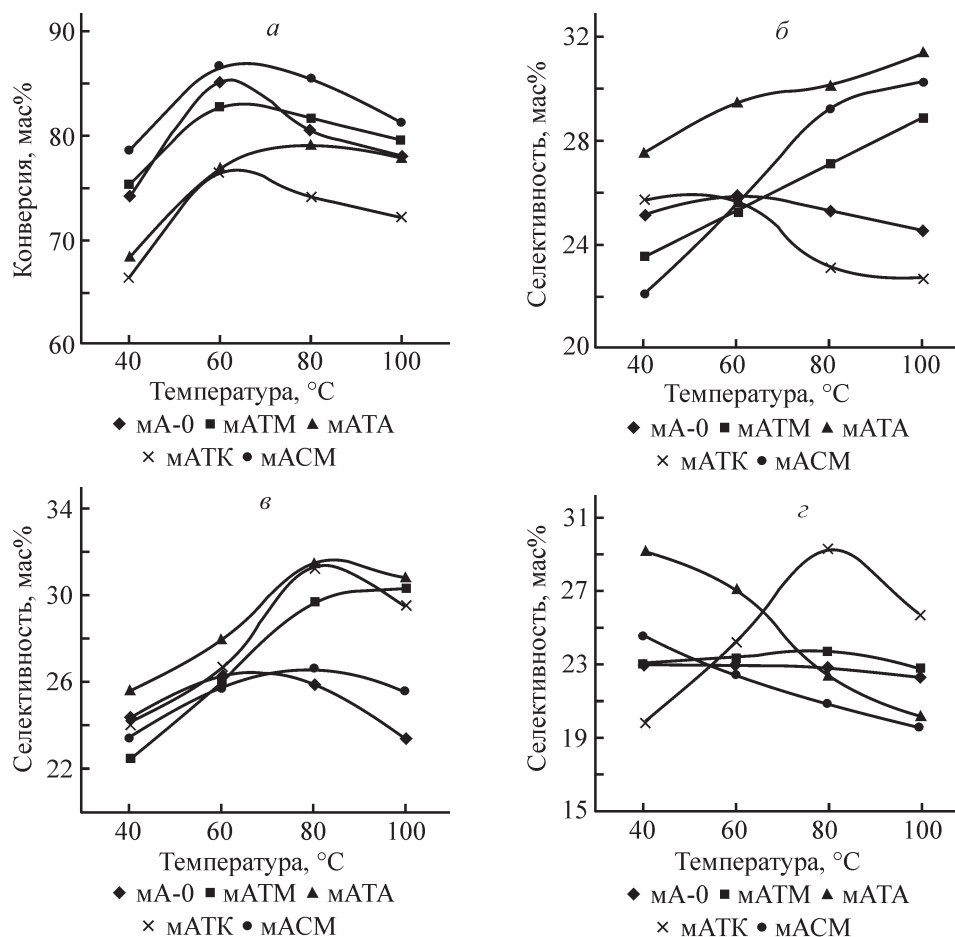


Рис. 1. Влияние температуры и природы катализатора на конверсию *n*-гексана и селективность каталитической системы по целевым изокомпонентам.

Зависимость конверсии *n*-гексана от температуры процесса (*a*), зависимость селективности от температуры процесса по изобутану (*б*), изопентану (*в*), изогексанам (*г*).

Таблица 2

Суммарный выход целевых изокомпонентов в реакции изомеризации *n*-гексана в зависимости от температуры процесса

Катализатор	Суммарный выход целевых компонентов, мас%			
	40°C	60°C	80°C	100°C
МА-0	35.20	41.94	39.21	35.67
МАТМ	34.34	40.93	43.58	42.30
МАТА	37.42	42.37	42.56	39.70
МАТК	29.12	38.84	44.88	39.89
МАСМ	37.61	41.79	40.61	36.67

рида 2,3,5-трифенилтетразолия может объясняться наличием в этих соединениях фенильных радикалов, подавляющих побочные реакции, потому как с большей скоростью происходит реакция алкилирования бензольного кольца полимерными карбокатионами, чем сам их распад. При малых концентрациях введенных комплексных солей происходит ингибирование побочных реакций без оказания существенного влияния на основной процесс.

Присутствие как органических, так и неорганических солей в качестве сокатализаторов в каталитической системе практически не влияет на выход целевых изокомпонентов при всех температурах (табл. 2). Максимальное значение суммарного выхода целевых изокомпонентов соответствует образцам МАТМ и МАТК при 80°C. Повышение температуры до 100°C способствует снижению их выхода в связи с увеличением доли побочных реакций. Ионные жидкости с добавками комплексных солей меди, алюминия и кобальта с хлоридом 2,3,5-трифенилтетразолия при 60 и 80°C показывают практически равные значения суммарного выхода целевых изокомпонентов, который составляет 43%.

В ранних работах отмечалось явное влияние сульфата меди на увеличение каталитической активности ионной жидкости триэтиламин гидрохлорид–хлорид алюминия, однако наличие той же неорганической соли в составе каталитической системы на основе

ионной жидкости триметиламин гидрохлорид–хлорид алюминия практически не оказывает заметного влияния на реакции изомеризации *n*-алканов.

Присутствие в каталитической системе на основе ионной жидкости триметиламин гидрохлорид–хлорид алюминия сульфата меди практически никак не сказывается на изменении каталитической активности системы. Максимальные значения конверсии соответствуют температуре 60°C и составляют 91 и 95% соответственно для МА-0 и МАСМ (рис. 2, а).

В отношении селективности каталитических систем по целевым изокомпонентам можно также сказать об абсолютной идентичности действия образцов на основе ионной жидкости триметиламин гидрохлорид–хлорид алюминия без добавок и ионной жидкости в присутствии сульфата меди.

Максимальные селективности по изобутану и изогексанам отмечаются при температуре 60 и 80°C, при этом значение этого показателя колеблется на уровне 27 мас% (рис. 2, б).

С повышением температуры возрастает селективность в отношении изопентана и уменьшается по изогексанам (рис. 2). Наибольшая селективность по изопентану для образца МАСМ при температуре 100°C составляет 37%, что на 4% выше в сравнении с образцом МА-0, а селективность по изогексанам — 28% при температуре 40°C, в то время как для образца МА-0 это значение равно 22%.

Таблица 3

Суммарный выход целевых изокомпонентов в реакции изомеризации *n*-пентана при различной температуре

Катализатор	Суммарный выход целевых компонентов в продукте, мас%			
	40°C	60°C	80°C	100°C
МА-0	41.47	47.76	45.65	41.88
МАСМ	49.11	49.36	43.15	46.53

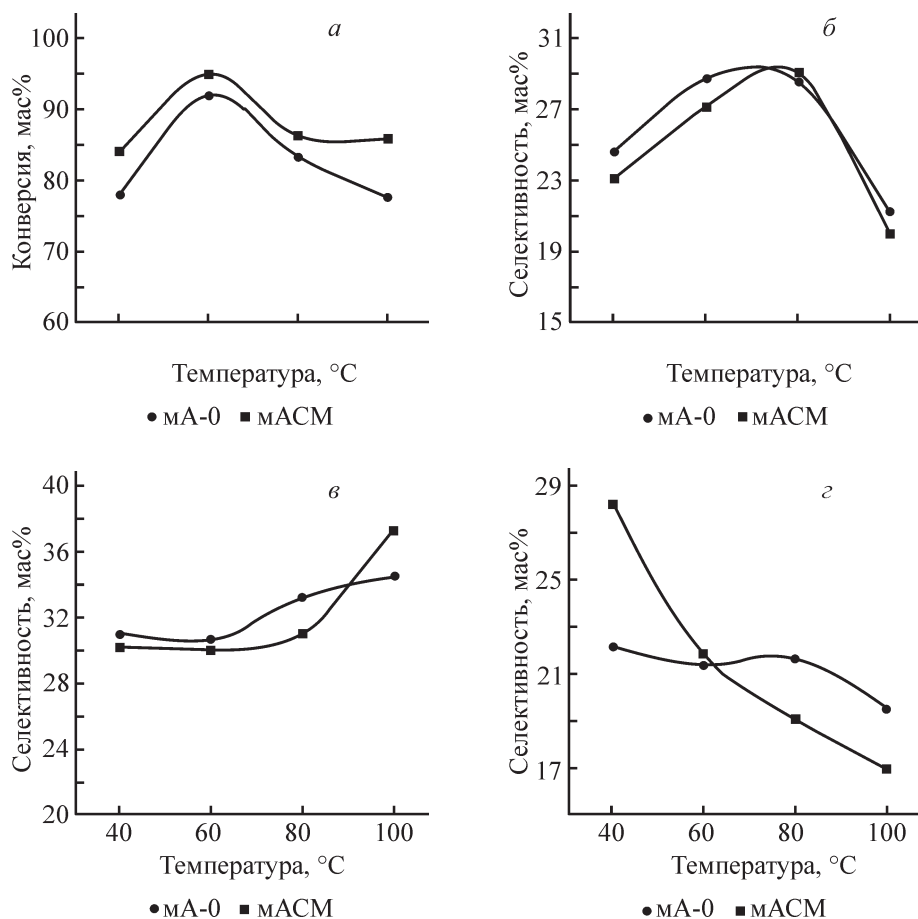


Рис. 2. Влияние температуры и природы катализатора на конверсию н-пентана и селективность каталитической системы по целевым изокомпонентам.

Зависимость конверсии н-пентана от температуры процесса (а), зависимость селективности от температуры процесса по изобутану (б), изопентану (в), изогексанам (г).

При температуре 40°C присутствие в катализаторе сульфата меди способствует увеличению выхода с 41 до 48 мас%, при температуре 60°C изменение состава

каталитической системы не влияет на суммарный выход целевых изокомпонентов и остается для обоих образцов на уровне 47–49% (табл. 3).

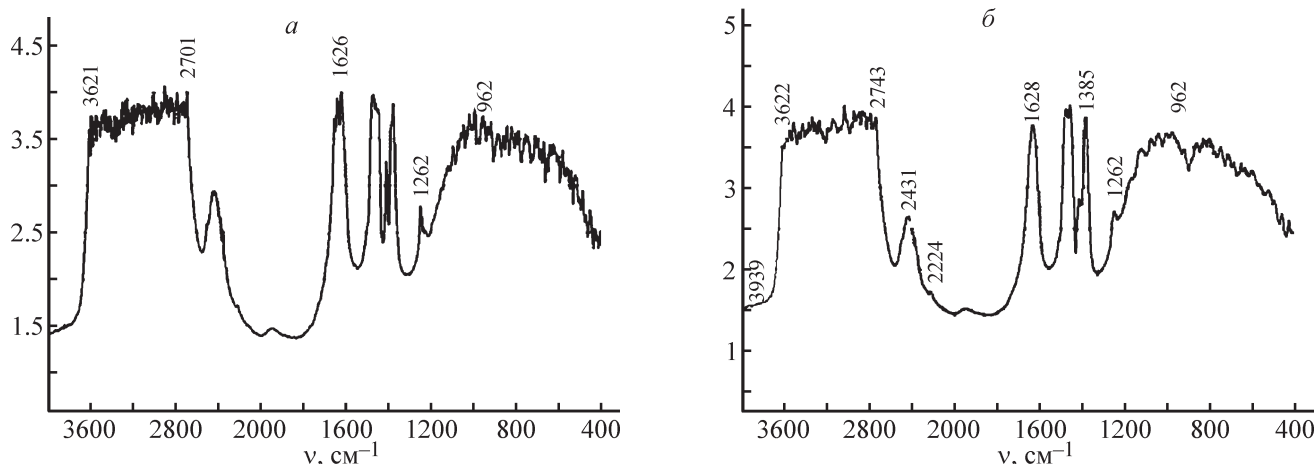


Рис. 3. ИК-спектры каталитических систем состава триметиламин гидрохлорид–хлорид алюминия (А-0) (а), триметиламин гидрохлорид–хлорид алюминия–сульфат меди (МАСМ) (б).

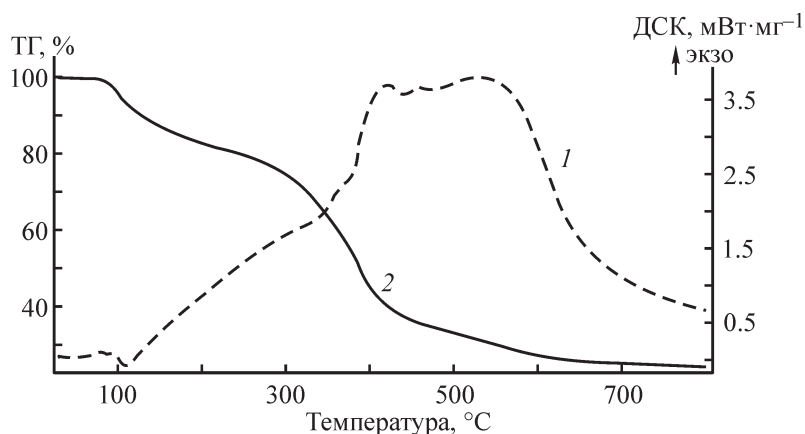


Рис. 4. Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии (1) и термогравиметрического анализа (2) ионной жидкости триметиламин гидрохлорид–хлорид алюминия.

Таблица 4

Плотность и вязкость ионных жидкостей

Ионная жидкость	Плотность, г·см ⁻³	Вязкость, мПа·с
Триметиламин гидрохлорид–хлорид алюминия	1.436	162.471
Триэтиламин гидрохлорид–хлорид алюминия	1.251	105.176

Таким образом, каталитическая система на основе ионной жидкости триметиламин гидрохлорид–хлорид алюминия в присутствии сульфата меди не показала более высокую активность, чем система без добавления этой соли. Все показатели остались практически неизменными и сравнимы с каталитическим действием ионной жидкости без добавок. Данный факт можно объяснить тем, что сульфат меди и данная ионная жидкость не вступают во взаимодействие и не образуют комплексное соединение в реакционной смеси, которое, как в случае с ионной жидкостью, имеющей этильные заместители, оказывает сильное каталитическое действие на изомеризующие способности системы. Отсутствие химического взаимодействия подтверждается ИК-спектрами поглощения (рис. 3), которые показывают, что ИК-спектры двух изученных каталитических систем идентичны.

Ионная жидкость триметиламин гидрохлорид–хлорид алюминия при повышении температуры является менее стабильной, чем триэтиламин гидрохлорид–хлорид алюминия. Согласно данным, полученным с помощью дифференциального сканирующего калориметра STA 409 PC Luxx фирмы Netzch, уже при 75°C исследуемый образец характеризуется интенсивной потерей массы (рис. 4), в то время как температура начала разложения у ионной жидкости с этильными заместителями близка к 100°C. Факт того, что расплавы с ионами триалкиламина начинают

разлагаться уже при температуре ниже 80°C, отмечен в литературных источниках [9–12].

Помимо меньшей термической стабильности ионная жидкость на основе триметиламина гидрохлорида имеет еще ряд существенных недостатков. К таковым относятся повышенные плотность и вязкость (табл. 4).

Исходя из полученных данных по плотности и вязкости каталитических систем, можно сделать вывод о том, что с увеличением длины алкильного заместителя в амине при одинаковом анионе плотность снижается. В литературных источниках влияние размеров заместителей на физико-химические свойства и каталитическую активность ионных жидкостей описано только в отношении имидазольевых катионов. Ионная жидкость с метильным заместителем в амине имеет также и значительно большую вязкость, т. е. увеличение длины алкильного заместителя не приводит к увеличению вязкости системы, как в случае имидазольевых катионов. Повышенные плотность, вязкость и низкая термическая стабильность создают неудобства в работе с ионной жидкостью триметиламин гидрохлорид–хлорид алюминия. После охлаждения и вскрытия реактора в жидкофазной реакции изомеризации при проведении процесса от 80°C и выше наблюдается еще большее увеличение вязкости ионной жидкости, которая теряет текучесть, становится более темной, а также оставляет черный трудносмываемый налет на стенках стального реактора.

Более того, синтез ионной жидкости триметиламин гидрохлорид–хлорид алюминия сопровождается очень большим экзотермическим эффектом, что требует дополнительного внешнего охлаждения. В промышленных условиях это может создать дополнительные неудобства в предоставлении сема избыточного тепла. Синтез системы триэтиламин гидрохлорид–хлорид алюминия сопровождается значительно меньшим тепловым эффектом, и в этом случае дополнительного охлаждения не требуется.

Выводы

Каталитические системы на основе триметиламин гидрохлорид–хлорид алюминия в присутствии как органических, так и неорганических солей не проявляют высокой активности в изомеризации *n*-гексана. Это касается в первую очередь такой добавки, как сульфат меди, которая оказалась самым эффективным сокатализатором в системе триэтиламин гидрохлорид–хлорид алюминия. В отличие от катализаторов на основе триэтиламин гидрохлорид–хлорид алюминия дополнительное введение сульфата меди в каталитическую систему на основе триметиламин гидрохлорид–хлорид алюминия не оказывает существенного влияния на ее активность в связи с отсутствием химического взаимодействия ионной жидкости с вводимой неорганической солью в качестве сокатализатора.

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Бурдакова Екатерина Сергеевна, к.т.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5257-0855>

Петров Виктор Викторович, д.т.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3296-0789>

Список литературы

- [1] Габбасова А. В., Коскина А. И., Маннанов Т. И., Ибрагимов А. А., Ширязданов Р. Р., Вильданов Ф. Ш., Рахимов М. Н. Исследование реакции изомеризации линейных алканов в присутствии хлоралюминатной ионной жидкости // Башкир. хим. журн. 2014. Т. 21. № 2. С. 38–43.
- [2] Wilkes J. S., Levisky J. A., Wilson R. A., Hussey C. L. Dialkylimidazolium chloroaluminate melts: A new class of room temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy and synthesis // *Inorg. Chem.* 1982. V. 21. N 3. P. 1263–1264. <https://doi.org/10.1021/ic00133a078>
- [3] Wasserscheid P., Welton T. *Ionic Liquids in Synthesis*. Wiley–VCH Verlag GmbH&Co/ KGaA, 2002. P. 7–118. <https://doi.org/10.1002/3527600701>
- [4] Wilkes J. S. Properties of ionic liquid solvents for catalysis // *J. Mol. Catal. A: Chemical*. 2004. V. 214. P. 11–17. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2003.11.029>
- [5] Sandip K. S., Savoy A. W. Ionic liquids synthesis and applications: An overview // *J. Mol. Liq.* 2020. V. 297. P. 1–23. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.112038>
- [6] Paduszyński K., Królikowski M., Orzel P. Thermodynamic properties of infinitely diluted solutions of organic solutes in in silico designed task-specific ionic liquid // *J. Mol. Liq.* 2019. V. 279. P. 733–739. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.01.149>
- [7] Бурдакова Е. С., Петров В. В. Изомеризация углеводородов C5–C6 ионной жидкостью триэтиламин гидрохлорид–хлорид алюминия в присутствии комплексов металлов с 2,3,5-трифенилтетразолием хлоридом // *Мир нефтепродуктов. Вестн. нефт. компаний*. 2016. № 10. С. 30–36.
- [8] Бурдакова Е. С., Петров В. В. Исследование каталитической активности ионной жидкости «триэтиламин гидрохлорид–хлорид алюминия», модифицированной неорганическими солями в реакции изомеризации *n*-гексана // *Мир нефтепродуктов. Вестн. нефт. компаний*. 2017. № 12. С. 10–15.
- [9] Fox D. M., Awad W. H., Gilman J. W., Maupin P. H., De Long H. C., Trulove P. C. Flammability, thermal stability, and phase change characteristics of several trialkylimidazolium salts // *Green Chem.* 2003. V. 5. P. 724–727. <https://doi.org/10.1039/b308444b>
- [10] Fox D. M., Gilman J. W., Morgan A. B., Shields J. R., Maupin P. H., Lyon R. E., De Long H. C., Trulove P. C. Flammability and thermal analysis characterization of imidazolium-based ionic liquids // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008. V. 47. P. 6327–6332. <https://doi.org/10.1021/ie800665u>
- [11] Rui L., Meirong Y., Xiaopeng X. Thermal stability and thermal decomposition kinetics of 1-butyl-3-methylimidazolium dicyanamide // *Chin. J. Chem. Eng.* 2010. V. 18(5). P. 736–741. [https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(09\)60122-1](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(09)60122-1)