

## ОСОБЕННОСТИ ПОЗИЦИОННОЙ ИЗОМЕРИЗАЦИИ $\alpha$ -ОЛЕФИНОВ В ПРИСУТСТВИИ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

© О. С. Вдовина<sup>1</sup>, К. В. Ширшин<sup>1,2</sup>, Д. С. Барута<sup>1</sup>, К. К. Ширшин<sup>2</sup>,  
А. Л. Есипович<sup>2</sup>, Е. А. Канаков<sup>2</sup>, Е. Н. Генералова<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ООО «Компания Хома»,  
606000, Нижегородская обл., г. Дзержинск, промзона ОАО ДПО «Пластик», д. 74  
<sup>2</sup> Нижегородский государственный технический университет им. Р. Е. Алексеева,  
603950, г. Нижний Новгород, ул. Минина, д. 24  
E-mail: vdovina-o@homa.ru

Поступила в Редакцию 25 ноября 2023 г.  
После доработки 29 декабря 2023 г.  
Принята к публикации 29 декабря 2023 г.

*Исследована позиционная изомеризация двойной связи  $\alpha$ -олефинов фракции  $C_{16}$ – $C_{18}$  на цеолите Y-типа с кристаллической структурой типа фожазит в H-форме. Показано, что увеличение значения силикатного модуля катализатора с 45 до 75 приводит к достижению более низких температур застывания изомеризованных олефинов. Увеличение концентрации катализатора, температуры и времени процесса вызывает ускорение не только целевой реакции — миграции двойной связи, но и побочной — олигомеризации олефинов.*

Ключевые слова:  $\alpha$ -олефины; позиционная изомеризация двойной связи; цеолитный катализатор; силикатный модуль

DOI: 10.31857/S0044461823090062; EDN: YMNFIM

Одной из гидрофобизирующих добавок, используемых при производстве бумаги и картона, является алкенилянтарный ангидрид, который синтезируют на основе малеинового ангидрида и линейных олефинов фракции  $C_{16}$ – $C_{18}$ . Промышленное производство алкенилянтарного ангидрида в России долгие годы сдерживается отсутствием исходного сырья для его получения. И если крупнотоннажное производство малеинового ангидрида в нашей стране недавно было возобновлено, то производство олефинов фракции  $C_{16}$ – $C_{18}$  нужной структуры до настоящего времени отсутствует.

Характерной особенностью изомеризованных олефинов фракции  $C_{16}$ – $C_{18}$ , применяемых для синтеза

алкенилянтарного ангидрида, является положение двойной связи в молекулах олефинов ( $\beta$ -,  $\gamma$ - или более дальнее положение). Одним из способов получения таких продуктов является позиционная изомеризация двойной связи в  $\alpha$ -олефинах фракции  $C_{16}$ – $C_{18}$  в присутствии гетерогенных катализаторов [1–3].

Наиболее предпочтительными катализаторами, используемыми в процессах позиционной изомеризации двойной связи  $\alpha$ -олефинов, являются цеолиты, что обусловлено кислотными свойствами данных катализаторов и их молекулярно-ситовыми свойствами [4]. Цеолиты Y-типа в своей структуре имеют крупные сообщающиеся между собой поры с параметром элементарной ячейки около 24.3 Å, что должно

обуславливать возможность углеводородов фракции  $C_{16}$ – $C_{18}$  адсорбироваться в порах данных цеолитов.

Кислотные свойства цеолитного катализатора характеризуются величиной его силикатного модуля. Изменяя мольное соотношение  $SiO_2/Al_2O_3$ , можно изменять концентрацию и силу кислотных центров цеолитного катализатора, тем самым влияя на его каталитическую активность. На кислотных центрах катализатора могут протекать различные процессы изомеризации олефинов: *цис-транс*-изомеризация, миграция двойной связи, изомеризация углеродного скелета. Цеолитные катализаторы с разными модулями имеют два типа кислотных центров — слабокислотные и сильнокислотные [5]. На слабых кислотных центрах в первую очередь будет протекать *цис-транс*-изомеризация и позиционная изомеризация двойной связи. Для протекания скелетной изомеризации требуется наличие сильных кислотных центров и более высоких температур. С целью минимизации скелетной изомеризации олефинов процесс позиционной изомеризации двойной связи желателен проводить при наиболее низких температурах.

Цель работы — исследование закономерностей позиционной изомеризации двойной связи в  $\alpha$ -олефинах фракции  $C_{16}$ – $C_{18}$  на цеолите Y-типа.

### Экспериментальная часть

$\alpha$ -Олефины (фракция  $\alpha$ -олефинов  $C_{16}$ – $C_{18}$ , ПАО «Нижнекамскнефтехим»), гексадецен-1 (98.5%, Sigma-Aldrich, кат. номер H2131) использовались без дополнительной очистки.

Позиционную изомеризацию двойной связи в олефинах проводили на цеолите Y-типа. Все образцы катализаторов имели кристаллическую структуру фожазит в H-форме (табл. 1). Изомеризацию проводили в лабораторном реакторе путем суспендирования катализатора в олефинах при интенсивном перемешивании. Перед использованием проводили активацию катализатора прокаливанием при  $400^\circ C$  в течение 4 ч. После окончания процесса изомеризации катализатор отделяли от олефинов фильтрованием.

Олефины фракции  $C_{16}$  анализировали методом газожидкостной хроматографии на газовом хроматографе Shimadzu GC-2010 Plus (Shimadzu Corporation), оснащенный пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой VB-1701 ( $30\text{ м} \times 0.32\text{ мм}$  с толщиной пленки  $0.5\text{ мкм}$ ).

Качественный анализ олефинов на содержание высокомолекулярных соединений проводили с использованием гелепроникающей хроматографии на жидкостном хроматографе Хромос ЖХ-310 (ООО

«ХРОМОС Инжиниринг»). Для проведения анализа использовали систему из двух последовательно соединенных колонок Phenomenex Phenogel 00H-0441-K0 ( $300 \times 7.8\text{ мм}$ ), заполненных стиролдивинилбензолом (размер частиц —  $5\text{ мкм}$ , диаметр пор —  $50\text{ \AA}$ ). Для защиты колонок от загрязнений использовали предколонку Phenomenex Guards 03B-2088-K0 (размер частиц —  $5\text{ мкм}$ ).

Температуру застывания олефинов определяли по стандартной методике.\*

### Обсуждение результатов

Температура застывания олефинов при их изомеризации заметно понижается [6], поэтому данный критерий использовался как косвенный показатель оценки глубины протекания процесса и влияния силикатного модуля цеолита на его каталитическую активность в отношении позиционной изомеризации двойной связи олефинов.

Цеолиты с силикатным модулем 58 и 75 характеризуются большей каталитической активностью, чем цеолиты с модулем 45 и 140 (рис. 1). Уменьшение каталитической активности цеолита при силикатном модуле выше 100, вероятно, связано со значительным снижением в кристаллической решетке содержания  $Al^{3+}$ , которые как раз и отвечают за образование льюисовских и бренстедовских кислотных центров, катализирующих процессы изомеризации, полимеризации и крекинга олефинов. Согласно литературным данным [5], увеличение силикатного модуля, связанное с изменением мольного соотношения  $SiO_2/Al_2O_3$ , приводит к снижению суммарного количества как низкотемпературных, так и высокотемпературных кислотных центров, определяемых методом термопрограммированной десорбции аммиака, также происходит уменьшение силы кислотных центров, о чем свидетельствует смещение максимумов низкотемпературных и высокотемпературных пиков на кривой десорбции аммиака в сторону более низких температур. Наличие большого количества сильных кислотных центров, как в цеолите KNT-860 с модулем 45, возможно, замедляет целевую реакцию миграции двойной связи за счет прочной адсорбции. Кроме того, было отмечено, что сильная кислотность контакта, обусловленная количеством кислотных центров, увеличивает образование кокса на активных центрах катализатора, что согласуется с литературными данными [7, 8]. На цеолитных катализаторах, также ши-

\* ГОСТ 20287–91. Нефтепродукты. Методы определения температур текучести и застывания.

**Таблица 1**  
Характеристики цеолитных катализаторов\*

Показатель	Марка цеолитов Y-типа (H-форма)			
	CBV-760	KNT-860	HY-1	HY-2
Производитель	Zeolyst	KNT group	KNT group	KNT group
Содержание Na <sub>2</sub> O, мас%	0.03	0.029	0.02	0.02
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> ·г <sup>-1</sup>	720	834	777	832
Параметр элементарной ячейки, Å	24.24	24.3	24.3	24.29
Относительная степень кристалличности,** %	—	—	115	107
Силикатный модуль (SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , мольное соотношение)	58	45	75	140

\* Таблица подготовлена авторами по данным производителей.

\*\* Определялась производителем рентгенофазным анализом относительно образца сравнения, в качестве которого использовался цеолит NaY с модулем 5.2; «—» — информация отсутствует.

роко использующихся для олигомеризации, активно протекают процессы образования кокса, приводящие к дезактивации данного катализатора. Особенно это

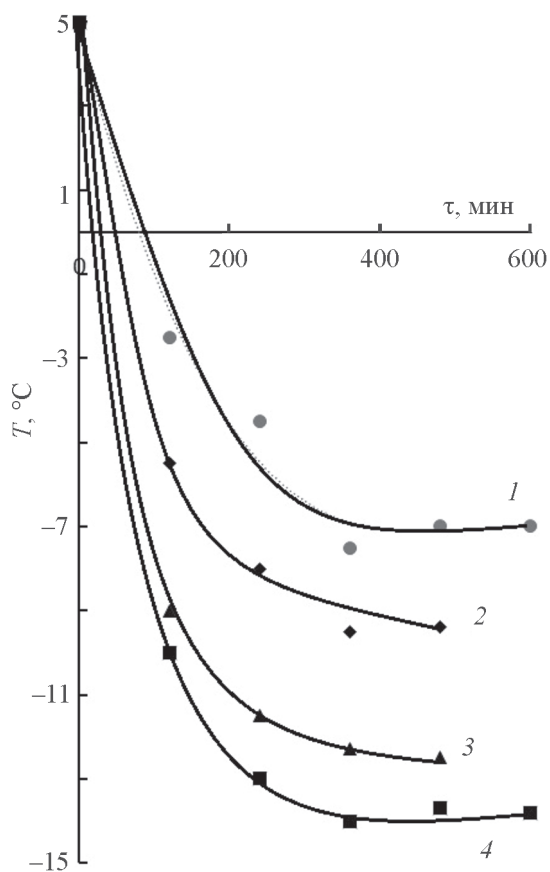


Рис. 1. Зависимость температуры застывания смеси олефинов в процессе изомеризации α-олефинов фракции C<sub>16</sub>–C<sub>18</sub> при 180°C от времени.

Катализатор: 1 — KNT-860, 2 — HY-2, 3 — HY-1, 4 — CVB-760; концентрация катализатора 1.5 мас%.

характерно для широкопористых цеолитов HY-типа, так как в данном случае стерически доступны как кислотные центры на поверхности катализатора, так и кислотные центры внутри пор катализатора. В работах [7, 8] показана взаимосвязь между скоростью дезактивации катализаторов и количеством его доступных кислотных центров. Поэтому для дальнейших исследований был выбран катализатор цеолит HY-1 (H-форма) с модулем 75.

При нагревании гексадецена-1 в присутствии катализатора происходит уменьшение его концентрации в реакционной смеси, и одновременно с этим наблюдается уменьшение температуры застывания олефинов, что свидетельствует о протекании процесса позиционной изомеризации двойной связи гексадецена-1 (рис. 2).

Миграция двойной связи внутрь углеводородной цепочки гексадецена начинается еще на стадии нагрева олефина до заданной температуры выдержки. На первом этапе процесса позиционной изомеризации наблюдается увеличение концентрации гексадецена-2 и гексадецена-3 с одновременным снижением концентрации гексадецена-1. При накоплении в смеси гексадецена-2 и гексадецена-3 и достижении их суммарной концентрации порядка 65 мас% начинает наблюдаться заметный рост концентрации гексадецена-4 и гексадецена-5 при одновременном снижении концентрации гексадецена-2 и гексадецена-3. Это говорит о последовательной миграции двойной связи вдоль углеродной цепи (рис. 3). Аналогичный профиль изменения положения двойной связи в ходе позиционной изомеризации гексадецена-1 наблюдается и при снижении температуры выдержки до 175 и 170°C. В данном случае снижение температуры сказывается в основном на снижении скорости про-

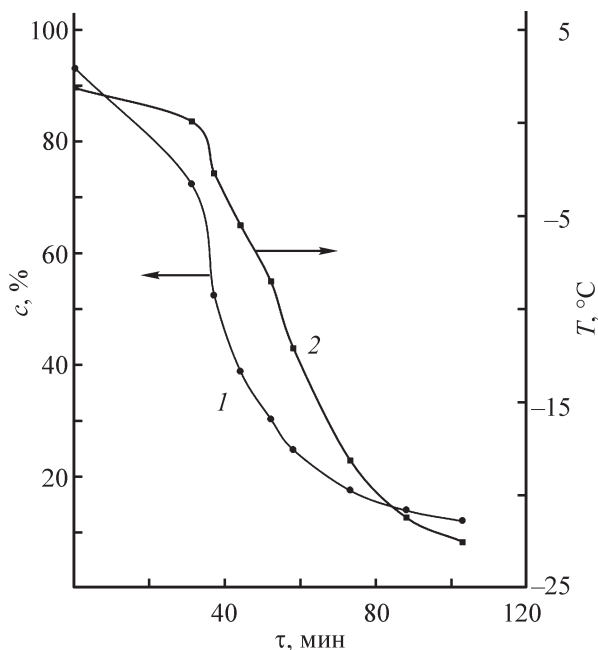


Рис. 2. Зависимость концентрации гексадецена-1 (1) и температуры застывания смеси олефинов (2) в ходе позиционной изомеризации двойной связи в гексадецена-1 при температуре 180°C от времени.

цесса миграции двойной связи. Подобная картина наблюдается и при сниженном количестве катализатора до 1.5 мас%, однако в данном случае профиль изменения положения двойной связи еще более растянут по времени и интенсивный переход двойной связи из положений  $\beta$ - и  $\gamma$ - в положения  $\delta$ - и  $\epsilon$ - начинается при большем содержании остаточного гексадецена-1 в смеси. Дальнейшая миграция двойной связи вдоль углеродной цепи протекает значительно медленнее, и концентрация гексадеценов с положением двойной связи у 6, 7 и 8 атомов углерода в ходе процесса позиционной изомеризации не превышает 1%.

Увеличение концентрации катализатора в системе приводит к достижению более высокой конверсии  $\alpha$ -олефинов в изомеризованные олефины за то же время, о чем свидетельствует снижение их температуры застывания. Однако эта тенденция сохраняется лишь до концентрации катализатора 2%. Дальнейшее увеличение его содержания в системе практически не сказывается на глубине протекания процесса позиционной изомеризации (рис. 4).

Следует отметить, что использование любого кислотного катализатора, введение которого в систему

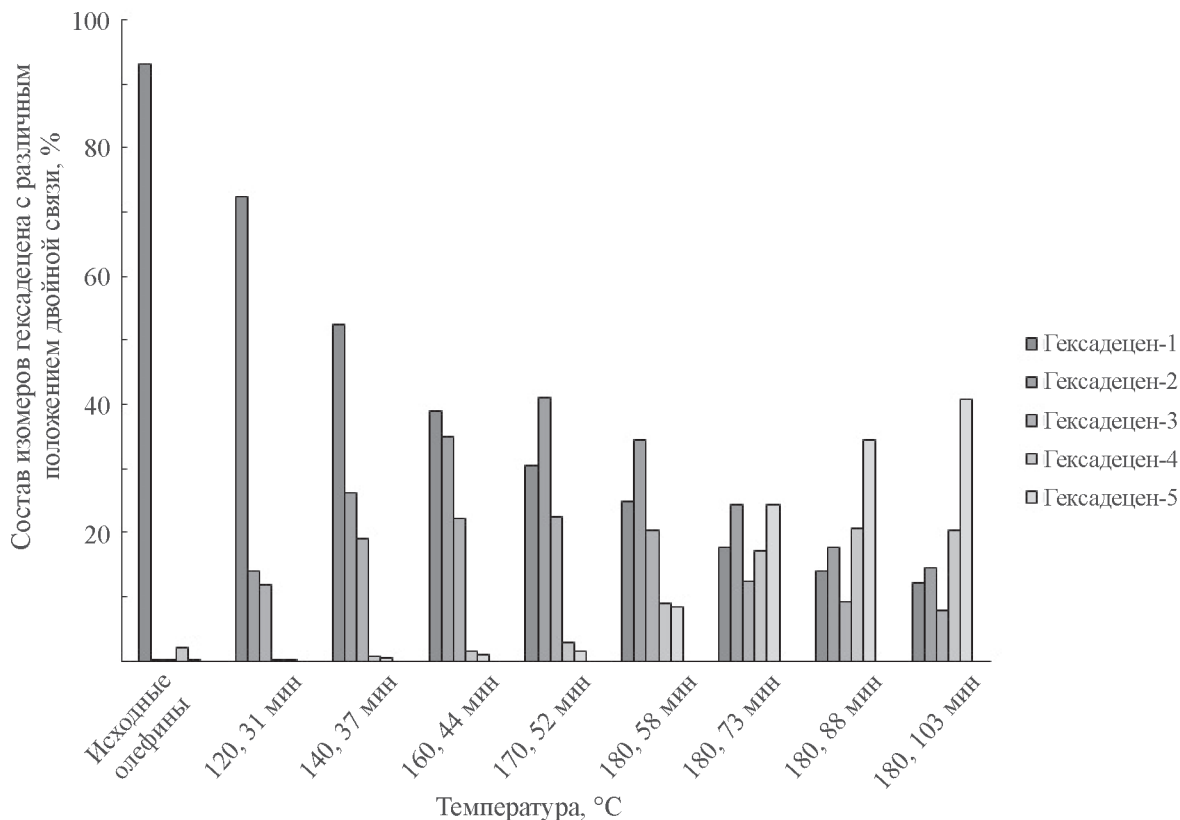


Рис. 3. Зависимость изменения состава изомерной смеси от температуры в ходе позиционной изомеризации двойной связи гексадецена-1 в присутствии 2 мас% катализатора. Время реакции указано от начала нагрева реакционной смеси.

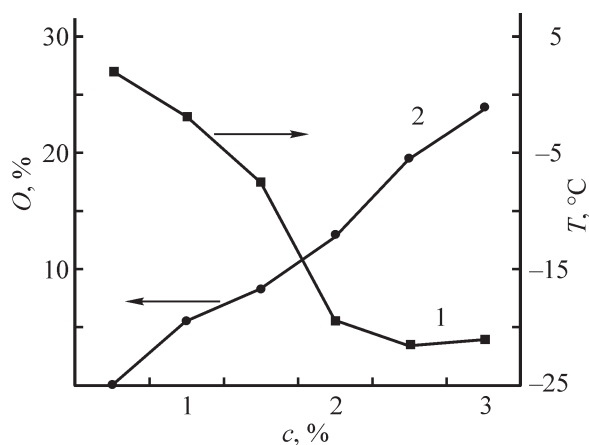


Рис. 4. Зависимость температуры застывания ( $T$ ) изомеризованных олефинов фракции  $C_{16}$ – $C_{18}$  (1) и образования олигомеров ( $O$ ) (2) от концентрации катализатора ( $c$ ) ( $180^\circ\text{C}$ , время реакции 3 ч).

способствует ускорению реакции миграции двойной связи, приводит и к образованию на поверхности катализатора продуктов осмоления, а на хроматограммах, полученных методом гельпроникающей хроматографии, регистрируются пики, характерные для веществ с молекулярной массой, вдвое и более превышающей молярную массу исходных олефинов. Появление в системе данных олигомеров, как и появление продуктов осмоления на поверхности катализатора, по-видимому, связано с параллельно протекающей на поверхности данного катализатора реакцией олигомеризации олефинов. Увеличение концентрации катализатора приводит к практически линейному росту количества олигомеров во всем исследованном диапазоне концентраций.

Увеличение концентрации катализатора с 2 до 3% в значительной степени ускоряет как основную реакцию миграции двойной связи, так и побочную реакцию полимеризации. Максимальная скорость протекания целевой реакции наблюдается при времени изомеризации до 1 ч, далее реакция начинает замедляться. Аналогичная картина наблюдается и для побочного процесса полимеризации, хотя в данном случае замедление процесса полимеризации не столь сильно выражено (рис. 5).

Было также изучено влияние температуры на скорость протекания двух конкурирующих реакций: миграции двойной связи и полимеризации. Согласно литературным данным [8, 9], протекающие процессы полимеризации олефинов приводят к осмолению катализатора и блокированию его кислотных центров. Увеличение температуры приводит к ускорению реакции полимеризации олефинов с последующим за-

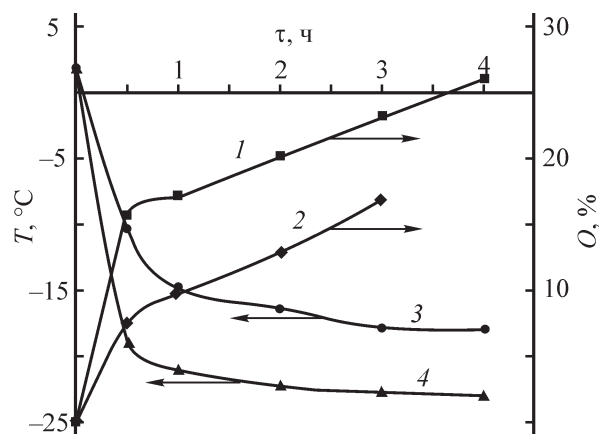


Рис. 5. Зависимость температуры застывания олефинов ( $T$ ) и содержания олигомеров ( $O$ ) в реакционной смеси при различной концентрации катализатора в ходе изомеризации олефинов фракции  $C_{16}$ – $C_{18}$  от времени ( $\tau$ ).

Концентрация катализатора (%): 2, 3 — 3; 1, 4 — 2.

коксовыванием поверхности катализатора в большей степени, чем ускорение реакции миграции двойной связи. Это в свою очередь приводит к более раннему торможению реакции позиционной изомеризации двойной связи олефинов из-за блокировки активных центров и к меньшей степени конверсии  $\alpha$ -олефинов в олефины с внутренним положением двойной связи, что видно по замедлению снижения температуры застывания олефинов в процессе их изомеризации. Снижение температуры изомеризации также приводит к снижению скорости процесса миграции двойной связи (табл. 2). Таким образом, для данного катализатора был определен оптимальный температурный интервал  $170$ – $190^\circ\text{C}$ , в котором скорость целевой реакции миграции двойной связи достигает максимального значения.

Предварительная активация катализатора путем прокаливания цеолита приводит к повышению его каталитической активности по отношению как к позиционной изомеризации двойной связи в олефинах, так и к олигомеризации олефинов. Температура застывания олефинов фракции  $C_{16}$ – $C_{18}$ , изомеризованных в одинаковых условиях (3 ч при  $180^\circ\text{C}$  в присутствии 2% катализатора НУ-1), составила  $-10^\circ\text{C}$  при использовании непрокаленного катализатора и  $-19.5^\circ\text{C}$  после прокаливания. Содержание олигомеров с молекулярной массой более  $400 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$  при использовании непрокаленного и прокаленного катализатора составило 9.59 и 12.83% соответственно. В ходе температурной активации катализатора при  $400^\circ\text{C}$  происходит удаление с его поверхности адсорбированной воды и других примесей, что приводит к высвобождению кислотных

Таблица 2

Влияние температуры проведения процесса на температуру застывания олефинов фракции C<sub>16</sub>–C<sub>18</sub> в ходе изомеризации (катализатор: 1.5% HY-1)

Время, мин	Температура застывания олефинов, °C		
	изомеризация при 170°C	изомеризация при 180°C	изомеризация при 190°C
120	–12.9	–19.3	–12.9
240	–16.8	–20.4	–15.1
360	–17.3	–20.6	–16.3
480	–17.6	–20.7	–16.8

центров катализатора и повышению его каталитической активности.

### Выводы

Силикатный модуль цеолитного катализатора Y-типа оказывает существенное влияние на процесс позиционной изомеризации  $\alpha$ -олефинов. Увеличение силикатного модуля цеолита до 75 приводит к увеличению его каталитической активности по отношению к позиционной изомеризации двойной связи в олефинах, при дальнейшем увеличении силикатного модуля каталитическая активность цеолита снижается. Параллельно с реакцией позиционной изомеризации двойной связи протекает реакция олигомеризации олефинов, приводящая к осмолению катализатора, блокированию его кислотных центров и снижению активности катализатора по отношению к целевой реакции. Увеличение температуры и концентрации цеолитного катализатора приводит к ускорению как основной, так и побочной реакций. Оптимальной для проведения позиционной изомеризации двойной связи на высококремниевых цеолитных катализаторах Y-типа является температура 175–185°C.

### Конфликт интересов

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

### Информация о вкладе авторов

О. С. Вдовина, К. В. Ширшин — постановка задач, изучение влияния силикатного модуля цеолита, а также времени протекания процесса на позиционную изомеризацию двойной связи; Д. С. Барута, А. Л. Есипович — оценка влияния температуры процесса и концентрации катализатора на реакции изомеризации и олигомеризации олефинов; К. К. Ширшин,

Е. А. Канаков — проведение экспериментов по изомеризации олефинов, исследование состава олефинов методами гелпроникающей и газожидкостной хроматографии; Е. Н. Генералова — изучение изменения температуры застывания олефинов в ходе процесса позиционной изомеризации.

### Информация об авторах

*Вдовина Ольга Сергеевна*, к.т.н.

ORCID: <https://orcid.org/009-0006-1828-7718>

*Ширшин Константин Викторович*, д.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0009-0007-6260-6138>

*Барута Дарья Сергеевна*, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0009-0008-5025-0397>

*Ширшин Константин Константинович*, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4221-7331>

*Есипович Антон Львович*, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2680-0562>

*Канаков Евгений Алексеевич*

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9364-6510>

*Генералова Екатерина Николаевна*

ORCID: <https://orcid.org/0009-0005-5508-3506>

### Список литературы

- [1] Bruno J. E. Catalysts for the positional isomerization of internal, long-chain olefins // Louisiana. 2015. P. 101.
- [2] Pat. US 10815167 B2 (publ. 2020). Olefin double bond isomerization catalyst with high poison resistance.
- [3] Pat. US 20210147320 A1 (publ. 2021). Process for the isomerization of olefins.
- [4] Pat. US 20050070747 A1 (publ. 2005). Process for isomerization of alpha olefins and compositions resulting therefrom.
- [5] Величкина Л. М., Канашиевич Д. А., Восмерикова Л. Н., Восмеригов А. В. Влияние силикатного модуля и модифицирования металлами на кислотные и каталитические свойства цеолита типа ZSM-5 в процессе изомеризации н-октана // Химия в интере-

- сах устойчив. развития. 2014. Т. 22. № 3. С. 241–249.  
<https://www.elibrary.ru/smjzbt>
- [6] *Sellars P. B., Lue L., Burns I. S., Work D. N.* Freezing properties of alkenyl succinic anhydrides derived from linear isomerized olefins // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2016. V. 55. N 8. P. 2287–2292.  
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b04769>
- [7] *Попов А. Г., Ефимов А. В., Иванова И. И.* Влияние локализации кислотных центров на дезактивацию цеолита MFI в процессе олигомеризации легких алкенов // *Нефтехимия.* 2019. Т. 59. № 4. С. 405–409.  
<https://doi.org/10.1134/S0028242119040166>  
[*Popov A. G., Efimov A. V., Ivanova I. I.* Influence of localization of acid sites on deactivation of zeolite mfi in oligomerization process of light alkenes // *Petrol. Chem.* 2019. V. 59. N 7. P. 691–694.  
<https://doi.org/10.1134/S0965544119070168>].
- [8] *Попов А. Г., Федосов Д. А., Иванова И. И., Ведерников О. С., Клейменов А. В., Кондрашев Д. О., Мирошкина В. Д., Абрашенок П. А., Кузнецов С. Е.* Катализатор олигомеризации бутан-бутеновой фракции на основе цеолита ZSM-5 // *Нефтехимия.* 2016. Т. 56. № 3. С. 255–261.  
<https://doi.org/10.7868/S0028242116030114>  
[*Popov A. G., Fedosov D. A., Ivanova I. I., Vedernikov O. S., Kleimenov A. V., Kondrashev D. O., Miroshkina V. D., Abrashenkov P. A., Kuznetsov S. E.* A ZSM-5 zeolite-based catalyst for oligomerization of the butane-butylene fraction // *Petrol. Chem.* 2016. V. 56. N 3. P. 237–243.  
<https://doi.org/10.1134/S0965544116030117>].
-