

УДК.665.656.2

**ПРЕВРАЩЕНИЕ Н-ГЕПТАНА, Н-БУТАНА И ИХ СМЕСИ НА
КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WO}_4^{2-}\cdot\text{ZrO}_2$ И HMOR/ $\text{WO}_4^{2-}\cdot\text{ZrO}_2$**

**С.И.Абасов, А.Э.Алиева, С.Б.Агаева, М.Т.Мамедова, Р.Р.Зарбалиев,
Х.Д.Ибрагимов, Д.Б.Тагиев**

*Институт Нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева НАН Азербайджана,
Az 1025 Баку, пр.Ходжалы 30; nkpi@nkpi.az*

Изучено превращение н- C_7H_{16} , н- C_4H_{10} и их смеси $\text{C}_7\text{H}_{16}:\text{н-}\text{C}_4\text{H}_{10}=1:0.3$ на композиционных катализаторах $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WO}_4^{2-}\cdot\text{ZrO}_2$ (A-WZ) и HMOR/ $\text{WO}_4^{2-}\cdot\text{ZrO}_2$ (M-WZ) при атмосферном давлении, $\text{H}_2/\text{углеводород}=3$ и температурах 140-180°. Найдено, что на изомеризацию и гидрокрекинг н- C_7H_{16} на A-WZ и M-WZ A и M не влияют. Смесь $\text{C}_7\text{H}_{16}:\text{н-}\text{C}_4\text{H}_{10}$ с высокой селективностью превращается в изомеры $\text{C}_5\text{-C}_6$ на M-WZ. Сделано предположение о механизме активации бимолекулярного интермедиата C_{11} , предшествующего образованию продуктов этой реакции.

Ключевые слова: н-гептан, н-бутан, гидрокрекинг, изомеризация, композиционные катализаторы

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время алканы C_{2+} превращают в жидкие продукты при температурах выше 500° путем вовлечения их в процесс образования ароматических углеводородов [1-3]. При температурах ниже 500° C_{2+} алканы активации могут вступать в реакции с образованием межмолекулярных связей с молекулами бензола в качестве алкилирующих агентов [4-6]. Понижение температуры не препятствует активации газообразных алканов, а затрудняют стабилизацию образующихся непосредственно с их участием интермедиатов в конечные продукты. Изомеризация н-алканов C_{5+} , в основном реализуется по мономолекулярному механизму [7]. Вместе с тем, подвергнутые скелетной изомеризации $\text{C}_5\text{-C}_6$ алканы, согласно [8], могут быть вовлечены в процесс с образованием бимолекулярного интермедиата. Поэтому можно предположить возможность вовлечения алканов $\text{C}_3\text{-C}_4$ в процесс образования бимолекулярных интермедиатов с алканами C_{7+} , расщепление которых приведет к образованию разветвленных алканов $\text{C}_5\text{-C}_6$. Подобное

превращение смеси н- C_6H_{14} : н- C_4H_{10} при 140-200°C на композиционном катализаторе HMOR-SZ представлено в [9]. В продуктах этой реакции, кроме целевых продуктов $\text{C}_5\text{-C}_6$, фиксируются C_{7+} и $\text{C}_1\text{-C}_4$ алканы. Учитывая, что разветвленные C_{5+} легко подвергаются гидрокрекингу на высококислотных SZ катализаторах с образованием нежелательных $\text{C}_1\text{-C}_4$ алканов [10], изомеризацию н-гептана предпочтительно проводить на вольфрамированных диоксидах циркония (WZ), обладающих меньшей кислотной силой. Возможность вовлечения линейных и слаборазветвленных C_{7+} и $\text{C}_3\text{-C}_4$ алканов в совместный процесс открывает перспективы для переработки попутного нефтяного газа с газовым бензином и получения высокооктановых $\text{C}_5\text{-C}_6$ изомеров.

В настоящем сообщении приведены результаты сопоставительного изучения превращений н- C_7H_{16} , н- C_4H_{10} и их смеси на композиционных каталитических системах $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-WZ}$ (A-WZ) и HMOR-WZ (M-WZ), а также обсуждены особенности превращения реактантов с участием этих каталитических систем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования являлись композиционные катализаторы, компонентами которых были Al_2O_3 (γ -форма) или синтетический цеолит HMOR ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) и вольфрамиранный диоксид циркония (WZ) - A-WZ и M-WZ. При синтезе катализаторов гель диоксида циркония получали гидролизом ZrOCl_2 раствором 25%-го аммиака при $\text{pH}=8-9$. Для этого в раствор, содержащий 10г $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ на 300 мл воды, нагретой до 80° , по каплям, с перемешиванием, добавляли раствор аммиака. Образовавшийся гель выдерживали 2ч в растворе при температуре 80° , затем фильтровали и промывали дистиллированной водой и сушили при 100° в течение 24 часов. Далее гель $\text{Zr}(\text{OH})_4$ обрабатывали в растворе метавольфрамата аммония. Гель помещали при комнатной температуре в 25%-й раствор метавольфрамата аммония, взятого в заданном количестве и перемешивали 1.5 ч. Затем водную часть выпаривали, влажный остаток тщательно перешивали с порошками HMOR или Al_2O_3 до визуального однородного состояния. Полученную массу сушили при 120° (3ч) и, медленно поднимая температуру ($5^\circ/\text{мин}$), прокачивали на воздухе при 700° в течение 5 ч. После прокалки образец растирали в порошок и смешивали со связующим в гранулы 1.5 мм x 3-4 мм и вновь сушили и

прокаливали (3ч) вышеописанным способом. Состав готового композиционного катализатора 65 мас.% HMOR или Al_2O_3 , 15% WZ, остальное связующее. Содержание вольфрама в WZ, согласно данным ICP-MS, 11.8 мас%. Превращение $\text{n-C}_7\text{H}_{16}$, $\text{n-C}_4\text{H}_{10}$ и C_7H_{16} : $\text{n-C}_4\text{H}_{10}=1:0.3$ смеси изучали в каталитической установке проточного типа, снабженной стационарным кварцевым реактором. Перед загрузкой в реактор, 5см^3 катализатора разбавляли кварцевыми частицами 1.5-2.5 мм до 10 см^3 . Загруженный образец подвергали предварительной обработке сухим электрическим водородом ($30\text{ см}^3/\text{мин}$) при 200° (1 ч) и 500° (2ч).

Испытание каталитической активности образцов проводили при атмосферном давлении, температурах $140-300^\circ$, молярном соотношении $\text{H}_2/\text{углеводород}$ 3 и весовой объемной скорости подачи $\text{n-C}_7\text{H}_{16}$ 2.5 ч^{-1} , а $\text{n-C}_4\text{H}_{10}$ 250 ч^{-1} . Продукты реакции анализировали на газовом хроматографе Auto-System XL, Perkin Elmer с компьютеризированной обработкой. Монооксид углерода для изучения влияния на активность катализатора получали разложением метанола и подавали в реактор в смеси с водородом ($10\text{ см}^3/\text{мин}$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Предварительные исследования взаимодействий n -бутана и n -гептана с Al_2O_3 и HMOR являющихся компонентами катализаторов A-WZ и M-WZ, показали отсутствие превращений отмеченных алканов при температурах ниже 280°C . В отличие от носителей, катализаторы A-WZ и M-WZ, проявляют активность в изомеризации n -гептана. Как следует из табл.1, n -гептан в интервале температур $140-180^\circ\text{C}$ на A-WZ подвергается превращениям с образованием различных насыщенных углеводородов. Если в интервале температур $140-160^\circ\text{C}$ n -гептан подвергается селективной изомеризации, то

с повышением температуры реакции до 180°C образуются также продукты его деструкции - C_1-C_6 алканы, выход которых с ростом температуры возрастает. Таким образом при температуре 180°C превращение n -гептана на A-WZ может быть представлено двумя составляющими: изомеризацией и гидрокрекингом. Следует отметить, что основные продукты гидрокрекинга n -гептана - это пропан и изобутан, а углеводороды C_5-C_6 , преимущественно разветвленного строения образуются незначительно. Конверсия n -гептана и распределение продуктов при $140-180^\circ\text{C}$ на M-WZ и A-WZ совпадают и

поэтому в таб.1 представлены результаты полученные на А-WZ.

Продуктами скелетной изомеризации в этих условиях являются триметилбутан (ТМБ), диметилпентан (ДМП), метилгексаны (МГ) и 3-этилпентан (3-ЭП). Выходы продуктов изомеризации с ростом температуры от 140 до 180° монотонно снижаются, в то время как выход МГ растет.

Возрастание содержания МГ в продуктах превращения *n*-гептана в интервале 140-180°С с синхронным уменьшением ТМБ и ДМП, позволяет предположить первичность образования этого продукта и его последующую изомеризацию в ДМБ и далее в ТМБ.

3-ЭП, по-видимому, также является независимым первичным продуктом, способным к изомеризации в разветвленные гептаны. Интенсивное снижение содержания 3-ЭП в продуктах реакции с

ростом температуры от 140 до 180°С является следствием его превращения в другие изогептаны.

Учитывая значительные количества изомерных C₄-C₆ (таб.1), а также наличие и соотношения выше отмеченных продуктов, можно предположить, что превращение *n*-гептана на М-WZ, также как на А-WZ, представляет собой изомеризацию, реализующуюся по мономолекулярному механизму, осложненную гидрокрекингом.

В отличие от *n*-гептана, превращение *n*-бутана на А-WZ и М-WZ в интервале 140-180°С не превышает 5%. Основным продуктом превращения *n*-бутана при 180° является изобутан, но в небольших количествах фиксируются также C₃ и C₅ алканы.

Наличие в реакционной зоне *n*-бутана оказывает заметное воздействие на превращение *n*-гептана.

Табл. 1. Влияние температуры на конверсии и распределение продуктов превращения *n*-C₇H₁₆. Катализатор А-WZ

Температура, °С	140	160	180
Конверсия <i>n</i> -C ₇ H ₁₆ , %	4.6	15.5	22.3
<i>Распределение продуктов, % (масс.)</i>			
ТМБ	10.4	7.2	1.5
ДМП	48.2	40.4	25.5
МГ	23.2	45.1	57.0
3-ЭП	18.2	7.3	2.0
C ₈₊	-	-	-
C ₁ -C ₄			0.3
C ₃			5.8
изо-C ₄			5.6
<i>n</i> -C ₄			0.4
C ₅ -C ₆			1.9

В табл.2 представлено распределение смеси алканов на М-WZ, соответствующее участку стабильного функционирования катализатора (время опыта 60 минут).

В продуктах превращения смеси алканов только при 180°С фиксируются незначительные количества пропана и изобутана, а C₁-C₂ углеводороды отсутствуют. Вместе с тем, при температурах 140-160°С C₅-C₆ алканы является

основными составляющими превращения смеси *n*-C₇H₁₆:*n*-C₄H₁₀. Например, если образование C₅ при превращении *n*-C₇H₁₆ на М-WZ при 160° не превышает 1%, то при наличии *n*-бутана содержание этого компонента возрастает до 32%.

Как видно из табл.2, с ростом температуры от 140 до 180° суммарный выход C₅-C₆ снижается, а изомерных гептанов возрастает. В продуктах превращения также фиксируются молекулы

более высокого молекулярного веса C_{8+} , чем исходные молекулы. Выход этих молекул, также как C_5-C_6 , с повышением температуры снижается. Снижение выхода изогептанов, образование алканов C_5-C_6 с

повышенным выходом и алканов C_{8+} в результате вовлечения в процесс н-бутана указывает на изменение механизма превращения н-гептана и н-бутана.

Табл. 2. Влияние температуры на распределение продуктов превращения смеси $n-C_7H_{16} : n-C_4H_{10}$. Катализатор М-WZ; $n-C_7H_{16} : n-C_4H_{10} = 1:0.3$.

Температура, °C	140	160	180
Распределение продуктов, % (масс.)			
C_1-C_2	-	-	-
C_3	-	-	0.4
изо- C_4	-	-	1.6
изо- C_5	39.2	30.5	15.3
н- C_5	0.5	0.6	0.5
изо- C_6	36.1	27.2	14.7
н- C_6	0.7	0.8	0.6
изо- C_7	20.3	32.5	66.2
C_{8+}	3.2	3.0	0.7

Дополнительные исследования с введением в реакцию монооксида углерода показали дезактивацию катализатора А-WZ. Учитывая прочную хемосорбцию СО на льюсовских кислотных центрах, можно предположить, что начальный отрыв гидрид-иона от молекулы н-гептана происходит на этих центрах. Из сопоставления полученных данных по превращению н-гептана на А-WZ с данными, полученными на WZ следует, что оксид алюминия, практически, не влияет на изученное превращение. Таким образом, отмеченные льюсовские центры расположены на WZ компоненте катализатора А-WZ. В отличие от н-гептана, невысокие превращения н-бутана на А-WZ, помимо изомеризации, сопровождаются образованием не только изо-бутана, но пропана и пентана. Таким образом, превращение н-бутана на А-WZ имеет бимолекулярный характер. Приведенные выше данные показывают важную роль участия цеолитного компонента в превращении смеси н-

$C_7H_{16}:n-C_4H_{10}$. Из полученных данных можно сделать предположение, что превращение смеси реализуется с образованием бимолекулярного интермедиата C_{11} с характерным изменением состава продуктов от C_3-C_4 к C_5-C_6 . Эти изменения могут быть следствием миграции образовавшихся разветвленных промежуточных соединений C_{11} на морденит, обладающего высокой брэнстедовской кислотностью и, следовательно, повышенной гидрокрекирующей активностью.

В результате совместного превращения н-гептана и н-бутана, как видно из полученных данных, образуются изомерные алканы C_5-C_6 , и в целом повышается ресурс этих высокооктановых компонентов бензинов. Поэтому системы типа М-WZ могут быть перспективными катализаторами для совместной переработки попутного нефтяного газа и газового бензина в экологически чистые высокооктановые бензины без ароматических компонентов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что смесь $n\text{-C}_7\text{C}_{16}\text{:n-C}_4\text{H}_{10}$ на катализаторе М-WZ с высокой селективностью превращается в алканы $\text{C}_5\text{-C}_6$ изомерного строения. Сделано предположение, что образованию этих соединений предшествует активация $n\text{-C}_7\text{H}_{16}\text{:n-C}_4\text{H}_{10}$ с образованием бимолекулярного интермедиата C_{11} разветвленного строения. Образование C_{11} происходит с участием льюсовского кислотного центра WZ, оттягивающего гидрид-ион от C_7H_{16} и протон от $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$. В

результате WZ частично восстанавливается, а образовавшиеся $\text{изо-C}_7^{\delta+}$ и $\text{C}_4^{\delta-}$ соединяются в интермедиат C_{11} , который затем гидрокрекируется на М, а WZ окисляется с выделением молекулы водорода. Полученные результаты показывают возможность совместной переработки сопутствующего нефтяного газа и газового бензина на катализаторах типа М-WZ для получения качественных бензинов, не содержащих ароматические углеводороды.

REFERENCES

1. Guisnet M., Gnep, Aittaleb D.A., Doyemet Y.D. Conversion of light alkanes into aromatic hydrocarbon: VI N.S. Aromatization of $\text{C}_2\text{-C}_4$ alkanes on HZSM-5 mechanisms. *Appl.Catal.A: General*. 1992, №287, p.255.
2. Agaeva S.B., Dadashev B.A., Tagiev D.B., Abasov S.I. Regulation of the distribution of products of catalytic aromatization of C_{2+} hydrocarbons. *Neftekhimiya – Petroleum Chemistry*. 2007, vol.47, no.3, pp.181-185. (In Russian).
3. Tagiev D.B., Agaeva S.B., Abasov S.I., Starikov R.V., Nasirova F.N. Aromatization of butane on zirconium- and zinc-zirconium-zeolite catalysts. *Zhurnal Prikladnoi Khimii - The Russian Journal Of Applied Chemistry*. 2011, vol.84, pp.1141-1144.
4. Isaev S.A., Vasina T.V., Bragin O.V. Alkylation of benzene by lower paraffin hydrocarbons in the presence of modified zeolites. *Russian Chemical Bulletin*. 1991, vol.10, pp. 2228-2233.
5. Abasov S.J., Babayeva F.A., Zarbaliyev R.R., Abbasova G.G., Tagiyev D.B., Rustamov M.J. Low temperature catalytic alkylation of benzene by propane. *Appl. Catal. A:Gen*, 2003, pp.267-274.
6. Castro G., Carvalho R.H., Wang X, Lemos M.A., Guisnet M., F.Ramom Ribeiro. Activation of $\text{C}_2\text{-C}_4$ alkanes over acid and bifunctional zeolite catalyst. *J.M.Catalyst.A:Chem*, 2005, pp.131-158.
7. Ono Y. A survey of the mechanism in catalytic isomerisation of alkanes. *Catal.Today*, 2003, vol. 81, pp.3-16.
8. Wakayama T., Matsuhashi H. Reaction of linear, branched and cyclic alkanes catalyzed by Brensted and Lewis acids on H-mordenite, H-beta and sulfated zirconia. *J. M.Catal. A:Chem*. 2005, pp.32-40.
9. Abasov S.I., Agayeva S.B., Starikov R.V., Mamedova M.T., Iskenderova A.A., Isayeva E.S., Imanova A.A., Tagiyev D.B. Co-Conversion of n-Hexane and n-Butane on Zirconium-Zeolite catalysts. *Kataliz v promyshlennosti – Catalysis in Industry*. 2015, vol 15, no.4, pp.73-78. (In Russian).
10. Arribas M.A., Marquez F., Martinez A. Activity, selectivity and sulphur resistance of $\text{Pt/WO}_4^{2-} \cdot \text{ZrO}_2$ and Pt/Beta catalysts for the simultaneous hydroisomerization of n-heptane and hydrogenation of benzene. *Journal of Catalysis*, 2000, pp.309-319.

**CONVERSION OF N-HEPTANE, N-BUTANE AND THEIR MIXTURE INTO ZrO_2
 $Al_2O_3/WO_4^{2-} \cdot ZrO_2$ AND HMOR/ $WO_4^{2-} \cdot ZrO_2$ CATALYTIC SYSTEMS**

**S.I. Abasov, A.A. Aliyeva, S.B. Agayeva, M.T. Mamedova, R.R. Zarbaliyev,
H.J. Ibrahimov, D.B. Tagiyev**

Acad. Y. Mammadaliyev Institute of Petrochemical Processes,
National Academy of Sciences of Azerbaijan
30, Khojali Ave., AZ1025, Baku, Azerbaijan Republic; e-mail: nkpi@nkpi.az

The conversion of $n-C_7H_{16}$, $n-C_4H_{10}$ and their mixtures $C_7H_{16}:n-C_4H_{10}=1:0,3$ have been studied on composite catalysts $Al_2O_3/WO_4^{2-} \cdot ZrO_2$ (A-WZ) and HMOR/ $WO_4^{2-} \cdot ZrO_2$ (M-WZ) at atmosphere pressure, $H_2/\text{hydrocarbon}=3$ and at temperature 140-200°. It revealed that A and M have no effect on isomerization and hydrocracking reactions of $n-C_7H_{16}$ on A-WZ and M-WZ. Note that the mixture of $n-C_7H_{16}:n-C_4H_{10}$ with its high selectivity is converted into isomers of C_5 - C_6 . An assumption has been advanced about the activation mechanism of bimolecular C_{11} intermediate which precedes the formation of reaction products.

Keywords: *n*-heptane, *n*-butane, isomerization reaction, hydrocracking reaction, composite catalysts

**N-HEPTAN, N-BUTAN VƏ ONLARIN QARIŞIĞININ $Al_2O_3/WO_4^{2-} \cdot ZrO_2$ VƏ
HMOR/ $WO_4^{2-} \cdot ZrO_2$ KATALİTİK SİSTEMLƏRDƏ ÇEVİRİLMƏSİ**

**S.İ. Abasov, A.Ə. Əliyeva, S.B. Ağayeva, M.T. Məmmədova, R.R. Zərbəliyev,
H.C. İbrahimov, D.B. Tağıyev**

AMEA Y.H. Məmmədaliyev adına Neft Kimya Prosesləri İnstitutu
AZ 1025, Bakı şəhəri, Xocalı prospekti, 30 nkpi@nkpi.az

$n-C_7H_{16}$, $n-C_4H_{10}$ və onların $C_7H_{16}:n-C_4H_{10}=1:0,3$ qarışığının $Al_2O_3/WO_4^{2-} \cdot ZrO_2$ (A-WZ) və HMOR/ $WO_4^{2-} \cdot ZrO_2$ (M-WZ) kompozision katalizator üzərində atmosfer təzyiqində, $H_2/\text{karbohidrogen}=3$ və 140-180°C temperaturlarda çevrilməsi öyrənilmişdir. A və M-in A-WZ və M-WZ katalizatorları üzərində $n-C_7H_{16}$ -in izomerləşmə və hidrokrekinq reaksiyasına təsir etmədiyi müəyyən olunmuşdur. $n-C_7H_{16}:n-C_4H_{10}$ qarışığı M-WZ katalizatoru üzərində yüksək selektivliklə C_5 - C_6 izomerlərinə çevrilir. Bu reaksiya məhsullarının əmələ gəlməsindən öncə C_{11} bimolekulyar intermediatın aktivləşmə mexanizmi barədə fərziyyə verilmişdir.

Açar sözlər: *n*-heptan, *n*-butan, hidrokrekinq, izomerləşmə, kompozision katalizatorlar.

Поступила в редакцию 14.05.2017.