

УДК 544.478.02+544.478.1+544.478.01+544.478.41+544.478.42

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТИЛЦИКЛОПЕНТАНА В ПРОЦЕССЕ ДЕГИДРИРОВАНИЯ *n*-ГЕКСАНА НА ПОРИСТЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ПЛАТИНО-ОЛОВЯННЫХ КОНВЕРТЕРАХ

© 2024 г. А. С. Федотов^{1,*}, Д. Ю. Грачев¹, М. В. Цодиков¹

¹Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,
Ленинский просп., 29, Москва, 119991 Россия

*e-mail: alexey.fedotov@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 12 октября 2023 г.

После доработки 30 ноября 2024 г.

Принята в печать 18 апреля 2024 г.

Проведены предварительные опыты по определению потенциальной возможности и первичной оценке эффективности применения каталитических платино-оловянных конвертеров для прямого превращения *n*-гексана в метилциклопентан. Обнаружено, что на синтезированном нами конвертере при температуре 450°C и объемной скорости подачи *n*-гексана ~32 ч⁻¹ конверсия сырья составляет ~34%, выход метилциклопентана относительно жидких продуктов ~6% (общий выход с учетом коксообразования ~4%), а селективность по метилциклопентану относительно жидких продуктов ~87% (общая селективность с учетом коксообразования ~13%). Количество побочного бензола составляло менее 1%. Степень зауглероживания конвертера за время эксперимента не превышала 2.5% на исходный вес катализатора.

Ключевые слова: гетерогенный катализ, пористые катализаторы, платина, олово, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, дегидрирование, *n*-гексан, метилциклопентан

DOI: 10.31857/S0028242124010074, EDN: OIKEVL

В настоящее время платино-оловянные катализаторы широко изучаются в различных реакциях превращения алканов. Как оказалось, добавление олова к платине оказывает промотирующий эффект, поскольку размер платиновых ансамблей и прочность связи хемосорбированных углеводородов с активными центрами можно изменять содержанием олова в образующемся сплаве [1, 2]. Предположительно, причиной наблюдаемых эффектов является геометрический фактор, обусловленный взаимодействием между платиной и вторым металлом [3–8].

С целью сопоставления структурно-размерных факторов биметаллических катализаторов на основе Pt с их каталитическими свойствами в

реакциях дегидрирования углеводородов, в работах [9–11] были изучены специально синтезированные Pt–Sn-катализаторы с четко идентифицированными биметаллическими фазами. В результате опытов было обнаружено, что в реакциях дегидрирования *n*-гексана такие катализаторы проявляли заметную стабильность; одновременно с этим маршруты образования бензола и гидрогенолиз были значительно подавлены [9].

В настоящей работе приведены предварительные результаты исследования процесса дегидрирования *n*-гексана в метилциклопентан на пористом керамическом каталитическом конвертере, приготовленном с применением метода высокотемпературного компактирования на основе α -Al₂O₃, модифицированного путем осаждения биметаллической платино-оловянной системы. С целью сравнения данные нового платино-оловянного конвертера сопоставлены с результатами, полученными на монометаллическом вольфрамовом конвертере, ранее успешно зарекомендовавшем себя в реакциях дегидрирования алкилароматических углеводородов [10].

Сокращения:

СВС – самораспространяющийся высокотемпературный синтез;

ЗГ – золь-гель метод;

ОЧ – октановое число;

МЦП – метилциклопентан.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования в работе использовали пористые керамические каталитические конвертеры трубчатой конфигурации, полученные с применением самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Образцы конвертеров изготовлены на основе корунда ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) с диаметром пор 1–5 мкм и пористостью ~50%. Выбор в пользу таких конвертеров был обусловлен относительной инертностью их состава в изучаемых химических превращениях. Данный подход давал возможность легко оценивать активность тех или иных каталитических систем, наносимых на поверхность синтезированных образцов золь-гель методом.

В результате модификации корундовых конвертеров каталитическими покрытиями с применением золь-гель метода получены образцы, составы которых указаны в табл. 1.

С устройством лабораторной установки и оригинального каталитического мембранного реактора, а также с характеристиками и способами приготовления конвертеров, методиками осуществления экспериментов, методиками компонентного анализа продуктов реакции и методиками расчетов основных параметров изучаемого процесса можно ознакомиться в следующих наших публикациях [11–13].

Для идентификации жидких компонентов использовали газожидкостной хроматограф Кристаллюкс-4000М (производство «Мета-хром», Россия), снабженный детектором ПИД и капиллярной хроматографической колонкой Thermo Scientific TR-5MS 15 м $\times$ 0.25 мм $\times$ 0.25 мкм. Температурный режим работы устройства: 50°C (5 мин), $T_{\text{дет}} = 200^\circ\text{C}$, $T_{\text{кол}} = 30^\circ\text{C}$, $T_{\text{инж}} = 200^\circ\text{C}$, $P_{\text{инж}} = 1.3$ бар, деление потока 1/200, газ-носитель – гелий (ТУ 0271-001-45905715-02).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как известно, процесс дегидрирования линейных алканов с цепью C_6 и более преимущественно протекает по маршруту дегидроциклизации и легко продолжается до образования устойчивых ароматических соединений. По этой причине *n*-гексен, применяющийся в качестве компонента высокооктановых моторных топлив и полупродукта при производстве изопрена и высших жирных спиртов, в промышленности получают не напрямую, а олигомеризацией этилена и термическим крекингом парафинов. Тем не менее при дегидрировании *n*-гексана возможно получение с заметным выходом другого, не менее ценного продукта, а именно метилциклопентана. Метилциклопентан является востребованным экстрагентом и весьма перспективным заменителем этанола в бензине, поскольку, с одной стороны, имеет сопоставимое с этанолом октановое число, равное 103 (ОЧ *n*-гексана составляет всего 21), а с другой – его удельная энергетическая плотность составляет 46.8 МДж/кг, что в 1.6 раза выше, чем у этанола (29.7 МДж/кг). Кроме того, метилциклопентан хорошо смешивается с бензином [14–16].

В результате проведенных исследований дегидрирования *n*-гексана на конвертерах состава Pt–Sn/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ЗГ) обнаружена высокая селективность синтезированного катализатора по метилциклопентану, сопоставимая со значениями для процессов получения биотоплив из лигноцеллюлозы [17]. Данные компонентного состава жидких продуктов, образующихся в соответствии со схемой реакции (схема), приведены в табл. 2.

Установлено, что эффективный температурный диапазон процесса ограничен примерно пятьюдесятью градусами; при этом оптимальной является температура около 450°C. Как показал экспери-

Таблица 1. Содержание компонентов образцов, полученных модификацией корундового конвертера с применением золь-гель метода, мас. %

Обозначение образца	Нанесенные компоненты			Конвертер
	WO_3	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$		
W/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ЗГ)	0.05	4.25		95.70
	Pt	Sn	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	
Pt–Sn/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ЗГ)	0.09	0.25	4.76	94.90

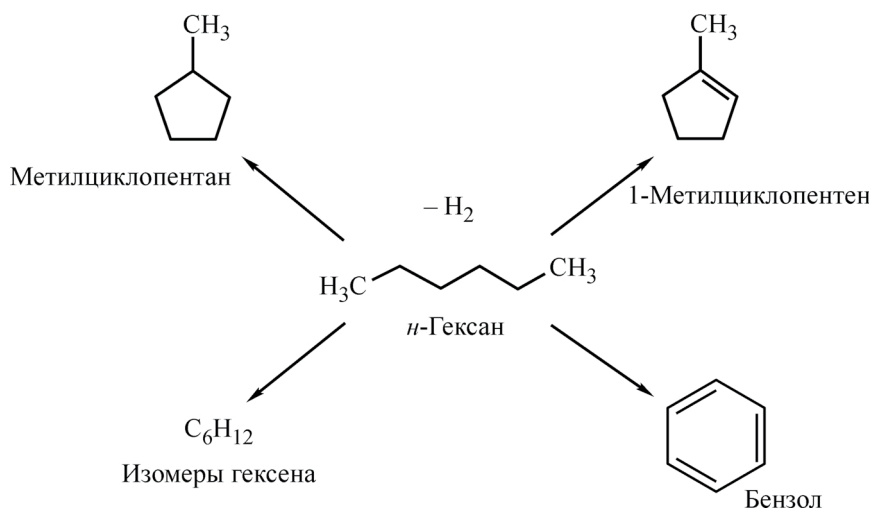


Схема. Возможные направления превращения n -гексана в процессах дегидрирования и дегидроциклизации.

Таблица 2. Содержание компонентов в жидком продукте процесса дегидрирования n -гексана на каталитических конвертерах состава Pt–Sn/ α -Al₂O₃ (3Г) и W/ α -Al₂O₃ (3Г) при температуре 450°C и различных объемных скоростях подачи сырья

Состав конвертера	Pt–Sn/ α -Al ₂ O ₃ (3Г)			W/ α -Al ₂ O ₃ (3Г)		
Подача n -гексана, мл/мин	0.2	0.4	0.8	0.2	0.4	0.8
Объемная скорость подачи n -гексана, ч ⁻¹	16	32	64	16	32	64
Продукты	Содержание, %			Содержание, %		
n -Гексан	93.6	92.9	95.5	96.7	97.1	97.7
Изомеры гексена*	0.7	0.7	0.4	0.8	0.6	0.5
Метилциклопентан	5.3	6.1	3.9	2.2	2.1	1.6
1-Метилциклопентен	0.1	0.1	0.0	0.1	0.0	0.1
Бензол	0.3	0.2	0.1	0.3	0.1	0.2

* К гексенам относятся 17 изомерных углеводородов, в том числе *цис*- и *транс*-изомеры, однако их идентификация хроматографическим и хромато-масс-спектрометрическим методами является весьма сложной задачей. По этой причине в табл. 2 указано общее содержание гексеновой фракции.

мент, при этой температуре и объемной скорости подачи n -гексана ~ 32 ч⁻¹ конверсия сырья составляет $\sim 34\%$, выход метилциклопентана относительно жидких продуктов $\sim 6\%$ (общий выход с учетом коксообразования $\sim 4\%$), а селективность по МЦП относительно жидких продуктов $\sim 87\%$ (общая селективность с учетом коксообразования $\sim 13\%$). Интересно отметить, что количество нежелательного бензола оказалось весьма незначительным, менее 1%, что говорит о скорой десорбции продуктов дегидрирования с активных центров катализатора.

За время эксперимента, составляющее ~ 40 мин, выход углеродных отложений не превышал 2.5% на исходный вес конвертера.

Обнаружено, что эффективность образца состава W/ α -Al₂O₃ (3Г) оказалась приблизительно в три раза ниже (табл. 2), что, согласно [18], связано с меньшей активностью вольфрама относительно платины в реакциях дегидрирования. Осуществление процесса при температурах ниже 460°C для обоих конвертеров не представляет практического интереса в силу чрезвычайно малой доли превра-

щения субстрата, что также значительно снижает точность идентификации компонентов продуктовой смеси и обсчет опытных данных на их основе; повышение же температуры сверх 500°C практически полностью переориентирует процесс на реакции крекинга и глубокой термической деструкции углеродного скелета. Это целиком нивелирует выход ценных продуктов в результате их превращения в водород, метан и углерод.

Предположительно повышенная селективность платино-оловянных катализаторов, по сравнению с вольфрамсодержащими, в процессах дегидрирования объясняется структурным фактором, или так называемым ансамблевым эффектом, возникающим при разбавлении активного компонента – платины – относительно инертным оловом. В этом ключе роль частиц олова, окружающих платиновый кластер, состоит в ускорении десорбции продуктов реакции, препятствующей их дальнейшему превращению. Принимая во внимание то, что образующиеся гексены являются промежуточными соединениями по маршруту их дальнейшей ароматизации, отсутствие заметных количеств бензола в продуктах указывает на облегченную десорбцию молекул в приведенных условиях.

На рис. 1 представлены электронные снимки участка поверхности рабочих образцов, на которых заметно распределение соответствующих активных частиц по поверхности корундового носителя [10, 11, 13]. Вклад носителя также немаловажен в аспекте повышения доли реакций дегидроциклизации, в результате которых и образуется метилциклопентан. Вероятной причиной наблюдаемых

эффектов, как и в случае с оловом, является облегченная десорбция продуктов при использовании $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Кроме того, оксид магния, являющийся связующим компонентом в составе керамического материала конвертера, также способствует направлению процесса по данному маршруту.

ВЫВОДЫ

Ввиду того что процессы дегидрирования *n*-гексана сильно осложнены побочными реакциями деструкции углеродного скелета, нами были осуществлены предварительные эксперименты по изучению особенностей их протекания в каналах оригинального платино-оловянного конвертера, полученного комбинацией самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и золь-гель метода.

В результате на синтезированном конвертере была показана возможность прямого получения ценного продукта – метилциклопентана, при этом образование более термодинамически устойчивого побочного бензола оказалось весьма незначительным. Это говорит в пользу высокой селективности синтезированных платино-оловянных конвертеров в реакции дегидроциклизации углеводородов за счет ускоренной десорбции продуктов дегидрирования с активных центров катализатора.

В свою очередь, монометаллический вольфрамсодержащий конвертер, ранее весьма успешно применявшийся нами в процессах дегидрирования алкилароматических углеводородов, оказался приблизительно в три раза менее активным, что также коррелирует с известными публикациями.

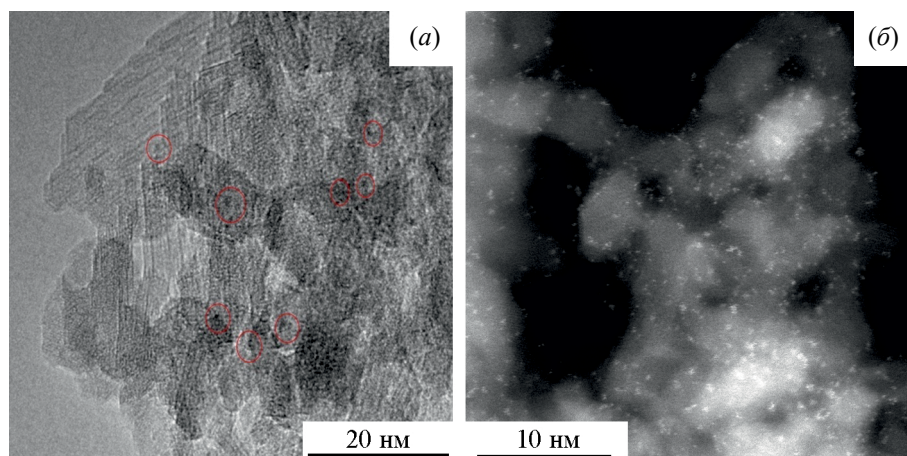


Рис. 1. Данные просвечивающей электронной микроскопии по распределению нанесенных активных частиц Pt-Sn (а) и W (б) на поверхности соответствующих конвертеров.

Таким образом, учитывая высокую рыночную стоимость платины относительно прочих металлов, приоритет выбора тех или иных катализаторов для осуществления процессов дегидрирования углеводородов в конечном итоге является вопросом готовности конечного потребителя переплачивать за разницу в выходных характеристиках получаемого продукта.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают глубокую признательность коллегам из ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, а именно: к.т.н. Капустину Роману Дмитриевичу, к.т.н. Уварову Валерию Ивановичу и чл.-корр. Алымову Михаилу Ивановичу за вклад в осуществление работы путем проведения синтеза пористой керамической трубчатой подложки на основе α - Al_2O_3 .

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Пер. №: 121040600134-2, Тема 5. «Глубокая комплексная переработка углеводородного сырья: научные основы создания новых материалов и процессов с использованием нанотехнологий»).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Цодиков М.В. является членом редколлегии журнала «Нефтехимия», остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Федотов Алексей Станиславович, к.х.н., доц., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8550-7921>

Грачёв Данил Юрьевич, асп., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4548-6051>

Цодиков Марк Вениаминович, д.х.н., проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8253-2945>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cortright R.D., Dumesic J.A. Microcalorimetric, spectroscopic, and kinetic studies of silica supported

- Pt and Pt/Sn catalysts for isobutane dehydrogenation // *J. of Catalysis*. 1994. V. 148. № 2. P. 771–778. <https://doi.org/10.1006/jcat.1994.1263>
2. Shi B.C., Davis B.H. Alcohol dehydration: mechanism of ether formation using an alumina catalyst // *J. of Catalysis*. 1995. V. 157. № 2. P. 359–367. <https://doi.org/10.1006/jcat.1995.1301>
3. Meriaudeau P., Naccache C., Thangaraj A., Bianchi C.L., Carli R., Narayanan S. Studies on Pt_xIn_y bimetallics in NaY: I. Preparation and characterization // *J. of Catalysis*. 1995. V. 152. № 2. P. 313–321. <https://doi.org/10.1006/jcat.1995.1085>
4. Mériaudeau P., Thangaraj A., Dutel J.F., Gelin P., Naccache C. Studies on Pt_xIn_y bimetallics in NaY: II. Further characterization results and catalytic properties // *J. of Catalysis*. 1996. V. 163. № 2. P. 338–345. <https://doi.org/10.1006/jcat.1996.0335>
5. Jablonski E.L., Castro A.A., Scelza O.A., de Miguel S.R. Effect of Ga addition to $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ on the activity, selectivity and deactivation in the propane dehydrogenation // *Applied Catalysis A: General*. 1999. V. 183. № 1. P. 189–198. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00058-7](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00058-7)
6. Romero T., Arenas B., Perozo E., Bolívar C., Bravo G., Marciano P., Scott C., Pérez M.J., Zurita, Goldwasser J. A study of the platinum–gallium catalytic system // *J. of Catalysis*. 1990. V. 124. № 1. P. 281–285. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(90\)90123-2](https://doi.org/10.1016/0021-9517(90)90123-2)
7. Passos F.B., Schmal M., Vannice M.A. Effect of In and Sn on the adsorption behavior and hydrogenolysis activity of $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts // *J. of Catalysis*. 1996. V. 160. № 1. P. 106–117. <https://doi.org/10.1006/jcat.1996.0128>
8. Passos F.B., Aranda D.A.G., Schmal M. Characterization and catalytic activity of bimetallic $\text{Pt-In}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Pt-Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts // *J. of Catalysis*. 1998. V. 178. № 2. P. 478–488. <https://doi.org/10.1006/jcat.1998.2173>
9. Llorca J., Homs N., Fierro J.L.G., Sales J., Ramírez de la Piscina P. Platinum–tin catalysts supported on silica highly selective for *n*-hexane dehydrogenation // *J. of Catalysis*. 1997. V. 166. № 1. P. 44–52. <https://doi.org/10.1006/jcat.1997.1497>
10. Федотов А.С., Грачёв Д.Ю., Капустин Р.Д., Алымов М.И., Цодиков М.В. Дегидрирование кумола в АМС на пористых керамических вольфрамсодержащих конвертерах // *Нефтехимия*. 2023. Т. 63. № 5. С. 735–744. [Fedotov A.S., Bagdatov R.A., Grachev D. Yu., Uvarov V.I., Kapustin R.D., Alymov M.I., Paul S., Tsodikov M.V. Composition and preparation method of rhenium- and tungsten-containing porous ceramic converters influence on the cumene dehydrogenation to α -methylstyrene process specific features // *Petrol. Chemistry*. 2022. V. 62. № 6. P. 660–671]. <https://doi.org/10.1134/S0965544122040090>

11. *Fedotov A.S., Tsodikov M.V., Yaroslavtsev A.B.* Hydrogen production in catalytic membrane reactors based on porous ceramic converters // *Processes*. 2022. V. 10. № 10. P. 2060.
<https://doi.org/10.3390/pr10102060>
12. *Fedotov A.S., Uvarov V.I., Tsodikov M.V., Paul S., Simon P., Marinova M., Dumeignil F.* Production of styrene by dehydrogenation of ethylbenzene on a [Re, W]/ γ -Al₂O₃ (K, Ce)/ α -Al₂O₃ porous ceramic catalytic converter // *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*. 2021. V. 160. P. 108265.
<https://doi.org/10.1016/j.cep.2020.108265>
13. *Федотов А.С., Грачёв Д.Ю., Багдатов Р.А., Цодиков М.В., Уваров В.И., Капустин Р.Д., Поль С., Дюменьиль Ф.* Особенности протекания процесса дегидрирования этилбензола в стирол на пористых керамических конвертерах, содержащих рений и вольфрам // *Нефтехимия*. 2023. Т. 63. № 2. С. 250–261.
<https://10.31857/S0028242123020090>
[*Fedotov A.S., Grachev D. Yu., Bagdatov R.A., Tsodikov M.V., Uvarov V.I., Kapustin R.D., Paul S., Dumeignil F.* Dehydrogenation of ethylbenzene to styrene over rhenium-and tungsten-containing porous ceramic converters // *Petrol. Chemistry*. 2023. P. 1–10.
<https://doi.org/10.1134/S0965544123030143>].
14. Knocking characteristics of pure hydrocarbons: developed under American Petroleum Institute Research Project 45 // ASTM special technical publication. ASTM, 1958.—P. 96.
15. *Good W.D., Smith N.K.* Enthalpies of combustion of toluene, benzene, cyclohexane, cyclohexene, methylcyclopentane, 1-methylcyclopentene, and *n*-hexane // *J. Chem. Eng. Data*. 1969. V. 14. P. 102–106.
<https://doi.org/10.1021/je60040a036>
16. *Chao J., Rossini F.D.* Heats of combustion, formation, and isomerization of nineteen alkanols // *J. Chem. Eng. Data*. 1965. V. 10. P. 374–379.
<https://doi.org/10.1021/je60027a022>
17. *Sacia E.R., Deaner M.H., Louie Y.L., Bell A.T.* Synthesis of biomass-derived methylcyclopentane as a gasoline additive via aldol condensation/hydrodeoxygenation of 2,5-hexanedione // *Green Chemistry*. 2015. V. 17. № 4. P. 2393–2397.
<https://doi.org/10.1039/C4GC02292K>
18. *Ohkatsu Y., Uchida Y., Misono A.* Dehydrogenation reaction of hexane catalyzed by metal-supported active carbon // *J. of the Japan Petr. Institute*. 1982. V. 25. № 1. P. 40–44.
<https://doi.org/10.1627/jpi1958.25.40>