

Caspian Corrosion Control

journal home page: <http://ccc-az.com>

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ДЕГИДРИРОВАНИЕ МЕТИЛЦИКЛОГЕКСАНА НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

А.И.Керимов

*Институт Катализа и Неорганической Химии им. М.Ф.Нагиева
НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан*

Oxidative Dehydrogenation of Methylcyclohexane Over Modified Zeolites

A.I.Kerimov

*Institut of Catalysis and Inorganic Chemistry named after M.F.Nagiyev
NAS of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan*

Abstract

In the temperature range 280-390 °C, at different ratios of methylcyclohexane:oxygen:nitrogen, space velocity of the gas mixture 1000-3000 h⁻¹ and at atmospheric pressure it has been investigated the catalytic properties of synthetic and natural zeolites modified with various cations of transition and non-transition elements in the vapor-phase reaction of oxidative dehydrogenation of methylcyclohexane to methylcyclohexadiene-1,3. It has been found that the natural clinoptilolite with a combination of cations Co²⁺; Cr³⁺ in amounts of 0,5; and 0.25 wt.%, respectively, is an active catalyst for the oxidative dehydrogenation of methylcyclohexane to methylcyclohexadiene-1,3.

Keywords:

Mechanism;
Model;
Oxidative dehydrogenation;
Zeolite;
Naphthenes.

Введение

Одно из перспективных направлений производства циклических непредельных углеводородов — одностадийное каталитическое превращение нафтеновых углеводородов, ресурсы которых в нефтях и продуктах их переработки весьма значительны. Наиболее широко исследована реакция каталитического дегидрирования нафтеновых углеводородов в бескислородном режиме [1-4]. Известно, что это — реакция, ограниченная термодинамически, осуществляется в жёстких условиях, приводящих к ароматизации и осмолению значительной части углеводородной фракции, а также быстрому закоксуыванию и дезактивации применяемых катализаторов.

Окислительное дегидрирование нафтенов с получением алициклических диеновых углеводородов относится к малоизученным гетерогенно-каталитическим реакциям, протекающим с участием кислорода. Использование в качестве акцепторов водорода молекулярного кислорода позволяет провести процесс в более мяг-

ких условиях и предотвратить вышеуказанные осложнения.

Алициклические диеновые углеводороды являются исходным сырьём для синтеза различных классов полифункциональных веществ. Функциональные производные этих соединений в связи с высокой активностью кратной связи используются в синтезе полимерных и композиционных материалов специального назначения, физиологически активных соединений, а также хиральных синтонов для направленного получения аналогов природных соединений и лекарственных препаратов. Важным направлением в разработке синтетических реактивных топлив является использование для их производства циклических ненасыщенных углеводородов. На основе метилциклогексадиена можно получить топливо для реактивных двигателей с температурой кипения 180-212 °C, плотности 0.92 г/см³ и объемной теплоты сгорания 9350 ккал/л.

В литературе отсутствуют данные по получению ценного продукта органического синтеза — метилциклогексадиена-1,3 окислительным дегидрированием метилциклогексана на цеолитных катализаторах.

E-mail: kerimov.alibala@mail.ru

В настоящей работе приведены результаты исследований окислительного дегидрирования метилциклогексана молекулярным кислородом с целью выявления условий избирательного образования метилциклогексадиена-1,3 в присутствии модифицированных цеолитных катализаторов.

Экспериментальная часть

Реакцию осуществляли на лабораторной проточной установке с кварцевым реактором над стационарным слое катализатора при атмосферном давлении, в температурном интервале 280-380 °С, объёмной скорости газовой смеси 1000-3000 ч⁻¹ и мольных соотношениях метилциклогексан: O₂:N₂=1:(0.24-1.5):5.3.

В работе были использованы синтетические цеолиты NaY (SiO₂/Al₂O₃=λ=4.2), NaX (λ=2.9), NaA (λ=2.0) и природные цеолиты клиноптилотит (λ=8.68) и морденит (λ=9.6) азербайджанского месторождения, модифицированные различными катионами переходных и непереходных элементов (Zn, Cu, Co, Cr, Mn, Fe, Mg, Mo и т.д.).

Катализаторы были синтезированы ионообменным методом. Количество введённых элементов в состав цеолита было определено ионоспектральным анализом на ICP-MS Agilent 7700 и составляло 0.1-2.0% от массы цеолита. В работе использовались катализаторы с размером частиц 0.25-0.63 мм и метилциклогексан чистотой 99.0%. (Merck,CAS-No:108-87-2).

Анализ сырья и продуктов реакции осуществлялся на газовом хроматографе, непосредственно соединённым с реакционным узлом. Разделение продуктов реакции осуществляли в колонке длиной

3 м, заполненной паропак-Т в условиях линейно-программированного подъёма температуры термостата хроматографа от 50 до 200 °С.

Анализ продуктов реакции проводился также на газовом хроматографе «Agilent 7890» с массовым детектором «Agilent-5975» с колонкой HP-5 MS длиной 30 м.

Результаты и обсуждение

Проведённые исследования позволили выявить как специфические, так и общеизвестные для гетерогенно-окислительных каталитических процессов закономерности окислительного дегидрирования насыщенных алициклических углеводородов и осуществить подбор эффективного катализатора для изучаемой реакции.

Сначала была исследована каталитическая активность исходных цеолитов в реакции окислительного дегидрирования метилциклогексана и результаты исследований приведены в таблице 1.

Установлено, что на направление реакции, выход продуктов реакции оказывает влияние пористая структура цеолита, его физико-химические свойства, а также природа и концентрация введённых в цеолиты катионов и условия проведения реакции. Так, на Na-фожазитах в основном протекают реакции глубокого окисления и окислительного дегидрирования метилциклогексана с образованием толуола. Щелочные катионные формы клиноптилолита и морденита более активны и селективны в образовании метилциклогексенов, а цеолит типа А хот и приводит к получению метилциклогексенов и толуола, но имею меньшую селективность по

Таблица 1
Окислительное дегидрирование метилциклогексана на различных исходных цеолитах (T = 380 °С, V = 2000 ч⁻¹, метилциклогексан: O₂=1:1)

Цеолит	X, %	S, %	Выход продуктов реакции, %					
			C ₆ H ₉ CH ₃	C ₆ H ₇ CH ₃	C ₆ H ₅ CH ₃	C ₆ H ₆	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	CO ₂
NaA	22.4	2.2	6.2	0.5	14.5	-	-	1.2
NaX	42.4	-	-	-	35.5	-	-	6.9
NaY	46.3	-	-	-	38.2	0.5	-	7.6
HY	62.1	-	-	-	32.8	3.5	22.3	3.5
Морденит	23.6	0.8	7.3	0.2	13.9	-	-	2.2
Н- Морденит	44.4	-	0.5	-	28.9	0.9	13.3	0.8
Клиноптилолит	28.2	3.9	13.2	1.1	12.3	-	-	1.6
Н- Клиноптилолит	36.4	-	2.3	-	25.5	0.3	7.8	0.5

метилциклогексенам, чем у цеолитов типа морденита и клиноптилолита. Низкую селективность фожазитов по метилциклогексенам можно объяснить, как и в случае циклогексана [5], тем, что прочная адсорбция метилциклогексана на этих цеолитах приводит к его более глубокому превращению в внутренних полостях цеолита. В то же время на узкопористых цеолитах из-за протекания реакции на внешней поверхности образующееся промежуточные циклоолефины десорбируются в газовую фазу и не успевают дегидрироваться до толуола.

Установлено, что в присутствии кислотного метилциклогексана на декатионированных формах цеолитов превращается в различные ароматические углеводороды, среди которых выделяются толуол и ксилолы (табл.1). На цеолите НУ в окислительном превращении метилциклогексана в ксилол ведут себя как типичные бифункциональные катализаторы, хотя, не содержа в своем составе катионы переходных элементов. Можно предположить, что кси-

лол образуется в результате окислительного дегидрирования метилциклогексана до толуола с дальнейшим его диспропорционированием в бензол и ксилолы.

Из данных таблицы 1 следует, что среди катионных форм узкопористых цеолитов наибольший выход циклогексадиена наблюдается на природном клиноптилолите.

Введение в состав клиноптилолита катионов металлов, входящих в состав известных катализаторов дегидрирования (Ni, Co, Cr, Zn, Cu, Mn, Mo) приводит к изменению активности этих катализаторов. Было установлено, что влияние катионов этих металлов неодинаково и в отдельности эти катионы проявляют относительно низкую каталитическую активность по выходу циклогексадиена.

Как видно из данных таблицы 2, природный клиноптилолит, модифицированный катионами; Zn, Cu, Cr, Co, Fe и Ni проявляет относительно низкую активность в реакции окислительного дегидрирования метилциклогексана в метилциклогексадиен – 1,3 (оп. № 1,2,3,4,5,6). Наиболее высо-

Таблица 2

Окислительное дегидрирование метилциклогексана на модифицированном природном клиноптилолите ($T = 380\text{ }^{\circ}\text{C}$, $V_0 = 2000\text{ ч}^{-1}$, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CH}_3:\text{O}_2:\text{N}_2=1:1:5.3$)

№	Содержание цеолита, масс.%	X, %	S, %	Выход продуктов реакции, %			
				$\text{C}_6\text{H}_9\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_7\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	CO_2
1	Zn (0.2)	7.6	7.9	0.9	0.6	5.2	0.9
2	Cu (0.5)	28.9	1.03	3.8	0.3	8.5	16.3
3	Cr (0.1)	21.4	21.02	5.9	4.5	9.5	1.5
4	Co (0.1)	19.4	19.6	6.2	3.8	7.4	2.0
5	Fe (0.25)	21.4	-	1.5	-	6.7	13.2
6	Ni (0.1)	50.2		-	-	40.3	9.9
7	CuFe (0.5:0.25)	34.6	6.4	3.2	2.2	10.3	18.9
8	CuCo (0.5:0.1)	32.5	10.8	5.8	3.5	15.7	7.5
9	CuCr (0.5:0.1)	28.6	7.7	3.9	2.2	19.8	2.7
10	ZnCr (0.2:0.1)	18.8	4.3	1.9	0.8	14.5	1.6
11	CoCr (0.1:0.1)	32.7	30.3	3.6	9.9	13.9	5.3
12	CoCr (0.5:0.1)	37.4	28.9	5.8	10.8	12.3	8.5
13	CoCr (1.0:0.1)	41.1	23.4	5.2	9.6	13.8	12.5
14	CoCr (0.5:0.25)	49.8	28.9	7.2	14.4	15.6	12.6
15	CoCr (0.5:0.5)	53.9	12.1	1.9	6.5	35.7	9.8
16	ZnCoCr (0.2:0.5:0.25)	45.9	23.3	12.5	10.7	10.9	11.8
17	ZnCoCr (0.2:0.5:0.5)	49.4	13.9	13.5	6.9	21.5	7.5
18	CuZnCoCr (0.5:0.2:0.1:0.1)	37.4	22.7	5.3	8.5	9.9	13.7

кой каталитической активностью в этой реакции обладают природный клиноптилолит модифицированный катионами Co^{2+} и Cr^{3+} (оп. №11,12,13,14,15). Введение в состав этих каталитических систем катион Zn^{2+} снижает их каталитическую активность в этой реакции (оп. №16,17). Клиноптилолит содержащий катионы Cu, Zn, Co и Cr обладает относительно низкой каталитической активностью в этой реакции по сравнению с клиноптилолитом содержащий катионы, Co и Cr^{3+} (оп. №14,18).

Таким образом, проведённые исследования показали возможность превращения метилциклогексана в метилциклогексадиен-1,3 варьированием структуры и состава цеолитов. Анализ данных приведенных в таблицы 2 показывает, что клиноптилолит содержащий; Co^{2+} - 0.5% мас. и Cr^{3+} - 0.25 масс.% является активным катализатором для реакции окислительного дегидрирования метилциклогексана в метилциклогексадиен – 1,3.

Литература

1. Pines H., Csicery S.M. (1962) Dehydrogenation, dehydrocyclization and isomerization of C5-C6 hydrocarbons over chromia-alumina catalysts. J. Amer. Chem. Soc. 84 (2), 292-299.
2. Ягодовский В.Д., Псху З.В., Исаева Н.Ю., Ягодовская Т.В., Кифяк Р.А., Беляева К.С. (2009). Дегидрирование циклогексана на промышленном платиновом катализаторе АП-64, подвергавшемся плазмохимическим обработкам. Журнал физической химии. 83 (5), 847-851.
3. Bruce E. Koel, David A. Blank, Emily A. Carter. (1998). Thermochemistry of the selective dehydrogenation of cyclohexane to benzene on Pt surfaces. Journal of Molecular Catalysis A. 131, 39-53.
4. Rajesh B. Biniwale, Nobuko Kariya, Masaru Ichikawa. (2005) Dehydrogenation of cyclohexane over Ni based catalysts supported on activated carbon using spray-pulsed reactor and enhancement in activity by addition of a small amount of Pt. Catalysis Letters. 105, 83-92.
5. A.M.Aliyev, Z.A.Shabanova, U.M.Najaf- Gulyev. (2015) Selection of active modified zeolite catalyst and kinetics of the reaction of selective oxidative dehydrogenation of cyclohexane to cyclohexadiene 1,3. Modern Researches in Catalysis. 4, 87-96.

References

1. Pines H., Csicery S.M. (1962) Dehydrogenation, dehydrocyclization and isomerization of C5-C6 hydrocarbons over chromia-alumina catalysts. J. Amer. Chem. Soc. 84 (2), 292-299.
2. Yagodovskiy V.D., Psxu Z.V., Isayeva N.Y., Yagodovskaya T.F., Kifyak R.A., Belyayeva K.S. (2009). Degidrirovaniye tsikloqeksana na promishlennom platinivim katalizatore АП-64, podeverqashemnya plazmoximicheskimi obrabotkam. Jurnal fizicheskoy khimii. 83 (5), 847-851.
3. Bruce E. Koel, David A. Blank, Emily A. Carter. (1998). Thermochemistry of the selective dehydrogenation of cyclohexane to benzene on Pt surfaces. Journal of Molecular Catalysis A. 131, 39-53.
4. Rajesh B. Biniwale, Nobuko Kariya, Masaru Ichikawa. (2005) Dehydrogenation of cyclohexane over Ni based catalysts supported on activated carbon using spray-pulsed reactor and enhancement in activity by addition of a small amount of Pt. Catalysis Letters. 105, 83-92.
5. A.M.Aliyev, Z.A.Shabanova, U.M.Najaf- Gulyev. (2015) Selection of active modified zeolite catalyst and kinetics of the reaction of selective oxidative dehydrogenation of cyclohexane to cyclohexadiene 1,3. Modern Researches in Catalysis. 4, 87-96.

Окислительное дегидрирование метилциклогексана на модифицированных цеолитных катализаторах

А.И.Керимов

Институт Катализа и Неорганической Химии им.М.Ф.Нагиева
НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан

Реферат

В интервале температур 280-380 °С, при различных отношениях метилциклогексан:кислород:азот, объёмных скоростях газовой смеси 1000-3000 ч⁻¹ и атмосферном давлении исследованы каталитические свойства модифицированных различными катионами переходных и непереходных элементов цеолитов, в реакции парофазного окислительного дегидрирования метилциклогексана в метилцикло-гексадиен-1,3. Установлено, что природный клиноптилолит с сочетанием в нём катионов Co^{2+} ; Cr^{3+} в количествах 0.5; и 0.25 масс.%, соответственно, является активным катализатором для реакции окислительного дегидрирования метилциклогексана в метилциклогексадиен-1,3.

Ключевые слова: окислительное дегидрирование; цеолит; метилциклогексан; метилциклогексадиен-1,3.

Modifikasiya olunmuş seolit katalizatorları üzərində metilsikloheksanın oksidləşdirici dehidrogenləşməsi

Ə.İ.Kərimov

Azərbaycan MEA M.F.Nağıyev adına Kataliz və
Qeyri-üzvi Kimya İnstitutu, Bakı, Azərbaycan

Xülasə

280-380 °С temperatur, 1000-3000 saat⁻¹ həcmi sürət intervalında, metilsikloheksan:oksigen:azot müxtəlif mol nisbətlərində və atmosfer təzyiqində, buxar fazada metilsikloheksanın metilsikloheksadien-1,3-ə oksidləşdirici dehidrogenləşməsi reaksiyasında modifikasiya olunmuş seolit katalizatorlarının katalitik aktivliyi tədqiq olunmuşdur. Müəyyən olunmuşdur ki, uyğun olaraq 0.5 və 0.25 kütlə faizi Co^{2+} və Cr^{3+} kationları ilə modifikasiya olunmuş təbii klinoptilolit metilsikloheksanın metilsikloheksadien-1,3-ə oksidləşdirici dehidrogenləşməsi reaksiyası üçün aktiv katalizatordur.

Açar sözlər: oksidləşdirici dehidrogenləşmə, seolit, metilsikloheksan, metilsikloheksadien-1,3.