

Гетерогенно-каталитические реакции в сверхкритических условиях

В. И. Богдан

ВИКТОР ИГНАТЬЕВИЧ БОГДАН — кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории радиоспектроскопических и оптических методов изучения механизма гетерогенного катализа Института органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН (ИОХ РАН). Область научных интересов: гетерогенно-каталитические реакции нефте- и газопереработки в традиционных и сверхкритических условиях, физико-химическое исследование катализаторов.

119991 Москва, Ленинский проспект, 47, ИОХ РАН, тел. (095)135-64-26, E-mail bogdan@ioc.ac.ru

Основой современной нефтехимии являются следующие реакции, протекающие в присутствии гетерогенных каталитических систем: изомеризация, крекинг, диспропорционирование, гидрирование, алкилирование, олигомеризация, окисление, синтез Фишера—Тропша и метанола и т.д. Химические особенности данных процессов связаны, прежде всего, со структурой и поведением молекул реагентов в газовой, жидкой и твердой фазах. В последнее десятилетие внимание химиков привлекли сверхкритические жидкости (СКЖ). Проведение химических реакций в СКЖ имеет большие преимущества по сравнению с традиционными фазами.

СКЖ широко используют во флюидной хроматографии, экстракционных процессах и при разделении веществ [1, 2]. СКЖ часто применяют как реакционную среду для химических процессов. Уникальные свойства связаны прежде всего с их физическими свойствами, представленными ниже [3]:

| Физические параметры CO ₂ | Газ | СКЖ | Жидкость |
|---|------------------|------------------|------------------|
| Плотность, 10 ⁻³ кг/м ³ | 10 ⁻³ | 0,7 | 1 |
| Динамическая вязкость, 10 ⁵ кг/(м·с) | 10 ⁻¹ | 5 | 10 |
| Коэффициент диффузии, 10 ⁶ м ² /с | 10 ⁻¹ | 10 ⁻¹ | 10 ⁻³ |

Как видно, физические параметры сверхкритических жидкостей являются промежуточными между значениями для газов и жидкостей при комнатной температуре: в то время как по диффузии и вязкости СКЖ подобны газу, по плотности СКЖ похожи на жидкость. Из рис. 1 на примере сверхкритического CO₂ видно, что вблизи критической точки ($T_{кр} \times 1,05 \div 1,2$ и $P_{кр} \times 0,9 \div 2,0$) СКЖ обладают высокой сжимаемостью и их плотность, растворяющая способ-

ность, транспортные свойства непрерывно изменяются от газовых к жидким значениям. Однако при планировании сверхкритических экспериментов следует помнить, что растворяющая способность СКЖ часто уступает таковой для обычных жидкостей. Решение этой проблемы может быть найдено при использовании смеси сверхкритических растворителей. Обычные газожидкостные реакции на твердом гетерогенном катализаторе протекают последовательно через ряд стадий: (1) диффузия газа из объема газовой фазы на межфазную границу газ—жидкость и абсорбция его в жидкой фазе; (2) перенос обоих реагентов из объема жидкости к поверхности каталитической частицы; (3) внутренняя диффузия в порах катализатора; (4) адсорбция реагентов на активных центрах; (5) поверхностная реакция; (6) внутренняя и внешняя диффузия продуктов реакции. Кроме собственно каталитической реакции

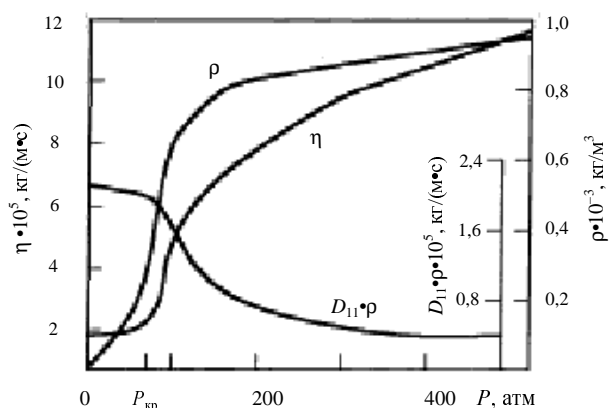


Рис. 1. Изменение параметров критического CO₂ от давления в области критической точки [3]:

ρ — плотность; η — вязкость; $D_{11} \cdot \rho$ — коэффициент диффузии; $T = 313,2$ К

суммарная скорость любого гетерогенного процесса осложняется диффузионными ограничениями.

Проведение в сверхкритических условиях диффузно-контролируемых реакций, характерных для жидкой фазы, обеспечивает увеличение скорости процесса благодаря снятию ограничений по межфазному массопереносу. Этому способствует безграничная взаимная смешиваемость растворителя, реагентов и продуктов реакции в сверхкритическом состоянии.

Газофазные реакции, протекающие с поглощением или выделением теплоты, осложняются подводом или отводом тепла, что в свою очередь негативно сказывается на активности и селективности процесса. Поскольку значения плотностей СКЖ и жидкостей сравнимы, проблем, связанных с теплопереносом для реакций в сверхкритических условиях, не существует. Из типичной фазовой диаграммы чистого вещества (рис. 2) следует, что наибольшее влияние давление оказывает на плотность вблизи критической точки. Особенностью области вблизи критической точки является значительное изменение плотности сверхкритического флюида, и связанное с этим свойство его растворяющей способности наблюдается при незначительном изменении давления [5, 6]. Кривая критической изотермы имеет наибольший изгиб, который сглаживается по мере увеличения параметров (P , T) в сверхкритической области. В субкритической области функция плотности от давления имеет разрыв вследствие фазового перехода и сосуществования двух фаз. Такие пограничные зависимости физических параметров и их изменение в широких пределах позволяют контролировать скорость и селективность гетерогенных каталитических реакций.

Большое число работ в последние годы было посвящено изучению гетерогенных каталитических процессов в СКЖ, результаты которых отражены в ряде обзоров [4, 7–10]. Большинство исследований в сверхкритических условиях было проведено в сверхкритических CO_2 и пропане. Критические характеристики некоторых чистых соединений представлены в таблице.

Таблица

Критические характеристики газов и некоторых органических соединений [11]

| Вещество | $T_{кр}$, °С | $P_{кр}$, атм |
|-------------------------------|---------------|----------------|
| CO_2 | 31,2 | 72,8 |
| N_2O | 36,6 | 71,5 |
| C_2H_6 | 32,4 | 48,2 |
| C_3H_8 | 96,8 | 41,9 |
| $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ | 152,2 | 37,5 |
| $изо\text{-C}_4\text{H}_{10}$ | 135,1 | 36,0 |
| $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$ | 196,6 | 33,3 |
| $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ | 234,4 | 29,3 |
| Бензол | 289,1 | 48,3 |
| Толуол | 318,7 | 40,6 |
| Фенол | 421,2 | 60,5 |
| Метанол | 239,4 | 80,9 |
| Этанол | 240,7 | 61,4 |

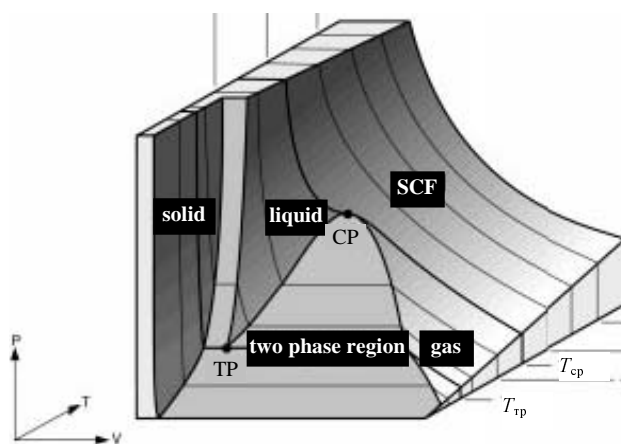


Рис. 2. Фазовая диаграмма чистого вещества [4]:

TP — тройная точка, CP — критическая точка, SCF — сверхкритическая жидкость; solid, gas, liquid — области существования вещества в твердой, газовой и жидкой фазе; two phase region — двухфазная область

Из таблицы понятно, почему в качестве среды гетерогенной реакции используют сверхкритический CO_2 . Его критические параметры (31,2 °С, 72,8 атм) ограничивают область реакционных условий практически всех значимых химических процессов. Нам представляется интересным изучить библиографию по гетерогенным каталитическим реакциям в сверхкритических растворителях, свойства которых идеальны для конкретных условий реакции.

Изомеризация олефинов и легких алканов

Одной из первых реакций, исследованной в сверхкритических условиях, была реакция изомеризации двойной связи и *цис-транс*-изомеризация α -олефинов в присутствии металлсодержащей Al_2O_3 [12]. Изомеризация гексена-1 оказалась подходящей моделью для исследования влияния давления на гетерогенно-каталитическую реакцию, поскольку критические данные гексена-1 (231 °С, 31,1 атм) практически идентичны критическим значениям продуктов. Это позволило исследователям провести реакцию в сверхкритическом состоянии при любой конверсии гексена. При давлениях до 30 атм в жидкой и газовых фазах соотношение *цис-транс*-изомеров лежит в пределах 1,2–1,3, в то же время повышение давления при температурах ниже 230 °С в жидкой фазе приводит к преимущественному образованию термодинамически более стабильного *транс*-изомера, а при $T > T_{кр}$ и $P > P_{кр}$ наблюдается преимущественное образование *цис*-изомера из-за стерических затруднений на поверхности контакта и кинетического эффекта увеличения его десорбции сверхкритической средой.

Изучение изомеризации гексена при 220–250 °С в сверхкритическом растворителе CO_2 на Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -системах в течение многих лет проводила группа Subramaniam с сотр. [13–15]. Были всесторонне исследованы термодинамические закономерности, фазовое и реакционное равновесие системы в автоклавах [16]. Дезактивацию катализатора изучали в реакции

изомеризации гексена в сверхкритическом CO_2 в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора [17]. Оказалось, что в субкритических условиях отравление катализатора происходит в результате отложения высокомолекулярных олигомеров, которые при разложении в порах катализатора приводят к его закоксуванию. Стабильная активность каталитической системы объяснялась высокой растворяющей способностью сверхкритического CO_2 , предотвращающего отложение кокса в порах катализатора. Дальнейшие работы были направлены на выяснение роли сверхкритического флюида в процессах экстракции кокса и сохранении активности катализатора [3, 18–20], а также на изучение кинетики и моделирование процессов коксуобразования из олефиновых олигомеров и их удаление сверхкритическим растворителем [21–24]. Изучено и влияние примесей в гексене пероксидных соединений, ответственных за образование олигомеров, на общую скорость дезактивации катализатора $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в реакции изомеризации [25]. Показано, что присутствие 130 ppm пероксидов в гексене приводит к полной дезактивации катализатора в течение 10 ч в субкритических условиях (281 °С, 1 атм). Когда пероксиды были удалены ловушкой, превращение гексена было стабильным на уровне 45%. Конверсия увеличивалась до 65% в сверхкритических условиях (281 °С, 70 атм) и оставалась постоянной в течение 42 ч. Отложений кокса не наблюдалось, объем пор использованного катализатора не уменьшался. Следует отметить, что присутствие пероксидов в гексене в сверхкритических условиях ускоряет отложение продуктов уплотнения и приводит к заметной дезактивации катализатора.

Эксперименты показали, что реакционная смесь гексена и CO_2 с близкими к критическим параметрами обеспечивает оптимальную комбинацию растворяющей способности и теплопроводящих свойств среды вследствие схожести физических характеристик с жидкой фазой, с одной стороны, и улучшенных диффузионных свойств сверхкритической среды, аналогичных газовой фазе, с другой. Это приводит к увеличению скорости изомеризации олефинов с одновременной минимизацией скорости дезактивации катализатора.

Скелетная изомеризация алканов — один из основных методов получения высокооктановых моторных топлив. В промышленности применяют высокоэффективные бифункциональные катализаторы изомеризации — платину на хлорированном оксиде алюминия [26]. Для стабильной работы каталитической системы необходимо присутствие в исходной смеси реагентов водорода и хлорирующего агента.

Принципиально новый подход к увеличению срока жизни катализатора только с кислотной функцией был использован при проведении данной реакции в сверхкритических реагентах, в отсутствие водорода в реагентах и благородных металлов на катализаторе. Значительное увеличение времени жизни катализаторов в изомеризации *n*-бутана ($T_{\text{кр}} = 152,2$ °С, $P_{\text{кр}} = 37,5$ атм) наблюдается при проведении реакции изомеризации на железо-марганцевом катализаторе, нанесенном на сульфатированный цирконий SO_4/ZrO_2 в сверхкритических условиях (160 °С, 100 атм) [27].

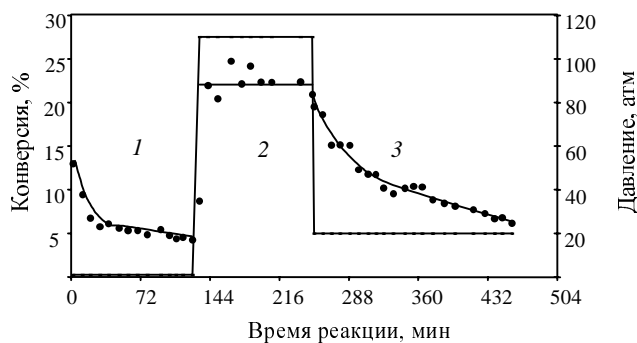


Рис. 3. Изменение конверсии *n*-бутана на $\text{HSiWO}/\text{TiO}_2$ при 260 °С при фазовых переходах реагента: газовая фаза 1 (1 атм)—сверхкритический бутан 2 (110 атм)—газовая фаза 3 (20 атм)

Реакцию изомеризации сверхкритического *n*-бутана также исследовали в проточном реакторе на сульфатированном цирконии SO_4/ZrO_2 , на нанесенных на оксид титана гетерополиоксидов кеггеновской структуры $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (HPWO), $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ (HSiWO) и на цеолите H-морденит в области температур 150–300 °С и при давлениях 60–140 атм [28, 29]. Сравнительное изучение превращения в газовой фазе и сверхкритическом *n*-бутане показало, что в сверхкритическом субстрате дезактивация катализатора не происходит. Кроме того, циклические испытания катализатора $\text{HSiWO}/\text{TiO}_2$ в газовой фазе, сверхкритических условиях и повторно в газообразном бутане приводили к полной его регенерации (рис. 3).

Окисление

Уникальные свойства СКЖ обуславливают их применение и в гетерогенно-каталитических реакциях окисления. Большое внимание уделяется окислительным процессам в сверхкритической воде ($T_{\text{кр}} = 374$ °С, $P_{\text{кр}} = 221$ атм) в обзорных материалах [30–32]. Окисление кислородом или воздухом органических соединений в сверхкритической воде обеспечивает высокую растворимость окислителя и органики, вследствие чего окисление гомогенизированной реакционной смеси протекает без каких-либо ограничений межфазного массопереноса с полным окислением органических соединений до диоксида углерода и воды. Технология окисления в сверхкритической воде — этого своеобразного «экологического дожигателя», развивалась прежде всего в связи с проблемами утилизации сточных вод органических производств. Преимущества полного окисления в сверхкритической воде (по сравнению с паровоздушным окислением в газовой фазе) заключаются в увеличении скорости окисления гомогенной фазы при полном смешении неполярных органических примесей в воде.

Парциальному окислению в сверхкритической среде уделено меньшее внимание. Так, в работе [33] исследовано окисление метана в автоклаве в присутствии катализатора Cr_2O_3 . Отмечен ингибирующий эф-

факт сверхкритической воды на скорость окисления в сравнении с газофазной каталитической реакцией, но выход метанола при этом на порядок выше. Преобладающим направлением реакции было полное окисление метана.

Недавно в сверхкритической воде проведено селективное окисление в проточном режиме *n*-ксилола кислородом, генерированным термическим разложением водных растворов пероксида водорода [34]. При 400 °С и 240–280 атм в присутствии катализатора MnV_2 *n*-ксилол с высоким выходом (до 95%) превращается в терефталевую кислоту, при этом образуются незначительные количества бензойной кислоты.

Традиционным растворителем в реакциях частичного окисления углеводородов является сверхкритический CO_2 . Превращение толуола в бензальдегид кислородом воздуха изучено на металлоксидных и кислых катализаторах [35]. Наиболее активным и селективным оказался катализатор CoO/Al_2O_3 ; в процессе реакции происходит частичное окисление металлической фазы контакта Co^{II} в Co^{III} . Реакцию проводили в проточном реакторе, используя смесь реагентов 1,5% (мас.) толуола и 6,5% (мас.) воздуха в сверхкритическом CO_2 при 80 атм и интервале температур 20–220 °С. В этих условиях толуол окислялся с малыми скоростями и малой степенью превращения в бензальдегид, бензиловый спирт, крезолы. Обнаружены и следовые количества бензойной кислоты, окислявшейся далее в CO_2 и воду. Высказано предположение о различии механизмов окисления толуола в газовой фазе, протекающего по типу Mars–van Krevelen, и в сверхкритических условиях по жидкофазному свободно-радикальному механизму гомогенного окисления. На скорость частичного окисления толуола и тетрагидронафталина в сверхкритическом CO_2 на Pt/Al_2O_3 при 345–390 °С слабо влияет давление в интервале 79–100 атм [36]. Эти же авторы [37], используя Pt-содержащий катализатор, исследовали кинетику селективного окисления этанола в ацетальдегид при давлении 89 атм и 150–300 °С.

Изучено селективное окисление пропилена в пропиленгликоль при 70 атм и 70–400 °С [38, 39]. Высокий выход пропандиола (до 90%) достигается в присутствии сверхкритического CO_2 на сложных катализаторах $CuI-Cu_2O-MnO_2$, нанесенных на MgO или $\gamma-Al_2O_3$.

Традиционное прямое окисление пропана не приводит к сколь-нибудь значительным выходам оксигенатов (ацетона, акролеина, акриловой кислоты) в условиях газофазной реакции, потому что термодинамически более выгодно образование продуктов полного окисления [40]. Парциальное окисление пропана воздухом в сверхкритическом CO_2 проводили в автоклаве при 80–100 атм и 245–300 °С на пропиточных металлоксидных CoO -системах, нанесенных на SiO_2 , и сравнивали с катализаторами CuO , MnO_2 , MoO_3 на Al_2O_3 [41, 42], в проточном режиме при 26–113 атм и 280–350 °С в присутствии CoO_x/SiO_2 [43]. Обнаружена зависимость между кумулятивной селективностью по оксигенатам (уксусная кислота, метанол, акролеин, ацетон) и давлением. При переходе из субкритической области для CO_2 в сверхкритическую наблюдалось увеличение конверсии и селективности до максимального значения 40%.

Изобутан ($T_{кр} = 134$ °С, $P_{кр} = 35$ атм) в сверхкритическом состоянии при 153 °С и давлениях 44–54 атм окисляли на катализаторах эпоксидирования олефинов SiO_2-TiO_2 и Pd-содержащем угле [44, 45]. Выход *трет*-бутилового спирта не превышал 5%. Вследствие того, что реакция в незначительной степени протекала и в отсутствие катализатора, авторы предположили образование промежуточного продукта — *трет*-бутил-гидропероксида, который гомолитически разлагается на *трет*-бутоксид-радикал и гидроксид-радикал. Переход из условий жидкофазной реакции в сверхкритические способствует росту конверсии изобутана и селективности по целевому продукту — *трет*-бутанолу (наряду с ним образуются также изобутилен, ацетон, метанол, метан и CO_2). В работе [46] осуществлено кинетическое моделирование данного процесса и доказана тождественность механизмов реакции в жидкой и сверхкритической фазах.

Гидрирование и дегидрирование

Жидкофазное гидрирование органических соединений сопряжено с рядом трудностей, в частности, с крайне низкой растворимостью водорода в жидком субстрате и связанными с этим диффузионными ограничениями практически всех процессов. В то же время концентрация водорода в сверхкритическом растворе на порядок выше, чем в традиционном растворителе. Следовательно, количество адсорбированного на поверхности катализатора реакционного газа может быть увеличено в несколько раз, что приводит к резкому увеличению скорости реакции и эффективности использования катализатора.

СКЖ (CO_2 , этан, пропан, спирты) успешно используют в качестве растворителей в процессах гидрирования природных жиров и масел, получения продуктов для фармацевтической и тонкой химии, асимметрического синтеза и синтеза Фишера–Тропша.

Проблема гидрирования жиров и растительных масел связана с тем, что природные объекты с несколькими двойными связями находятся в *цис*-формах, а при гидрировании одной двойной связи происходит изомеризация в *транс*-конфигурацию. Этой *цис-транс*-перегруппировке способствует низкая концентрация водорода на поверхности катализатора, что является недостатком классического автоклавного процесса. Улучшение растворимости водорода и его транспортировки на поверхность Pd-катализатора происходят при гидрировании в сверхкритическом пропане в проточном реакторе [47, 48]. Скорость насыщения водородом метилового эфира жирной кислоты в 400 раз превышает скорость жидкофазного процесса. При этом значительно возрастает и отношение *цис/транс*-изомеров. Однако в процессе гидрирования активности катализатора заметно снижается.

Жиры и масла, жирные кислоты и их эфиры гидрировали также в сверхкритическом CO_2 [49, 50]. Активность катализатора в сверхкритическом диоксиде углерода была в 6 раз выше активности Pd/C в проточном газофазном режиме и наблюдалось увеличение времени жизни катализатора. Важность выбора растворителя для проведения реакций в сверхкритических условиях продемонстрировали исследователи [51] при синтезе жирных спиртов из олеатов. Гидрирование в сверхкритическом CO_2 способствует увеличению

конверсии, а в сверхкритическом пропане — производительности катализатора, хотя возрастает выход побочных продуктов — *n*-алканов C₁₆ и C₁₈.

Изучено гидрирование функциональных групп большого ряда органических молекул в СКЖ. В [52, 53] изучали каталитическое гидрирование на Pd ненасыщенных кетонов в сверхкритическом CO₂ в безградиентном циклическом реакторе. Также гидрировали циклогексен, ацетофенон и нитробензолы на Pd/C в сверхкритических CO₂ и пропане [54]. Исследовали превращения широкого ряда веществ (алкенов, алкинов, алифатических и ароматических кетонов, альдегидов, эпоксидов, фенолов и нитросоединений, нитрилов) на Pd, Pt, Rh/Deloxan катализаторах [55]. Сверхкритический CO₂ использовался в качестве растворителя углеводородов алифатического и ароматического ряда, а сверхкритический пропан — для азотсодержащих органических соединений, так как в CO₂ наряду с продуктами гидрирования образуются нерастворимые карбамидные соли. Отмечают большие градиенты температуры при гидрировании в адиабатическом режиме, которые сглаживаются даже при небольшом добавлении в систему сверхкритического CO₂. Проблеме дезактивации Pd-катализатора в реакции гидрирования циклогексена в присутствии органических пероксидов посвящена работа [56].

СКЖ впервые применены в гетерогенном асимметрическом катализе [57–59]. Авторы исследовали реакцию энантиоселективного гидрирования этилпирувата в этиллактат на алюмоплатиновом катализаторе с хиральным модификатором в сверхкритическом этане (40 °C, 60 атм) и субкритическом режиме в автоклаве. Выход *R*-энантиомера был выше 70% в обоих режимах при сравнимом отношении катализатор/реагент. Энантиомерный избыток оптически активного *R*-изомера определялся как отношение $([R] - [S])/([R] + [S])$. При увеличении соотношения катализатор-реагент отношение энантиомеров $[R]/[S]$ уменьшается при проведении гидрирования в жидких ксилоле либо этаноле, а в сверхкритических условиях, наоборот, несколько возрастает. Эта реакция также была исследована в проточном реакторе [59] в двух сверхкритических растворителях, CO₂ и этане, на 5%Pt/Al₂O₃ катализаторе при соотношении этилпирувата и хирального модификатора 2500:1. При температуре 30 °C и давлении 100 бар во всех случаях хемоселективность образования этиллактата достигала 100% при конверсии 5% и 65% в сверхкритических CO₂ и этане, соответственно. При этом энантиомерный избыток *R*-изомера в этих двух растворителях составлял 60 % и 80%. Следует отметить, что в сверхкритическом CO₂ катализатор со временем дезактивируется. Столь значительное отличие в поведении системы в асимметрическом гидрировании в двух сверхкритических растворителях авторы связывают с протеканием параллельной реакции гидрирования CO₂ с образованием СО, который отравляет Pt. Другую возможную причину обратимой дезактивации катализатора показали на примере гомогенного гидрирования на металлокомплексах [60]. Устойчивые при высоких давлениях поверхностные металлформаты Pd-COОН образуются в результате прямого взаимодействия металлических частиц с CO₂ и хемосорбированным водородом. Затем эти комплексы при сбросе давления в системе разлагаются.

Отметим также использование сверхкритического CO₂ в качестве среды и одного из реагентов в гидроформилировании алкенов на гетерогенизированных Rh, Ru катализаторах [61–67], синтезе Фишера–Тропша в сверхкритическом *n*-гексане на Co-катализаторе [68] на Fe-контакте в сверхкритическом пропане [69] и в сверхкритическом *n*-гексане на катализаторе фирмы Ruhrchemie Fe–Cu–K–Si [70, 71].

Есть несколько публикаций о реакциях дегидрирования в сверхкритических условиях. Дегидрирование серии алканов нормального строения C₁₀–C₁₄ в соответствующие моноолефины нормального строения проводили при 400–450 °C при объемной скорости подачи жидкого сырья 32 ч⁻¹ и давлениях 17–44 атм в сверхкритических растворителях на Pt–Sn/γ-Al₂O₃-катализаторе [72, 73]. Конверсия смеси алканов в 2–3 раза возрастала при переходе из субкритической в сверхкритическую область, селективность и конверсия оставались постоянными в течение 100 ч реакции. Кроме того, в сверхкритических условиях по сравнению с газовой фазой образование диолефинов и ароматических соединений практически не наблюдалось. Добавление водорода в систему приводило к уменьшению конверсии алканов, что авторы объясняют изменением плотности сверхкритической среды.

Алкилирование и олигомеризация

В современной нефтехимии основным направлением синтеза высокооктановых моторных топлив является получение топлив из C₄-фракций, т.е. алкилирование изопарафинов олефинами.

Актуальность отказа от существующего на нефтеперерабатывающих заводах процесса алкилирования изобутана бутиленами в жидкой фазе в присутствии концентрированных серной и в особенности фтористоводородной кислот вызваны прежде всего ужесточением экологического законодательства.

Поиск твердокислотных каталитических систем, способных проводить данный процесс на проточных установках, и реализация на их основе промышленного производства занимает умы исследователей на протяжении последних 30 лет. Некоторые компании разработали собственные процессы твердокислотного алкилирования. UOP был предложен процесс алкилирования на нанесенном AlCl₃, промотированном ионами щелочных металлов, платиной и палладием, другими компаниями — на цеолитных системах: Lurgi Eurofuel — на фожазитах, AkzoNobel/ABB Lummus — на ультрастабильном Y-цеолите.

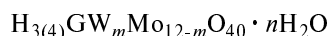
Основным недостатком твердофазного проточного алкилирования является быстрая дезактивация катализатора. Конкурирующая олигомеризация олефинов приводит к образованию тяжелых ненасыщенных продуктов, прочно адсорбирующихся на поверхности катализатора. Незначительная производительность данных каталитических систем за один пробег между регенерацией делает использование процесса экономически невыгодным.

Эти проблемы разрешаются при проведении процесса в сверхкритических условиях. Так, в работе [74] исследовали конверсию олефинов: катализаторы МСМ-22, -36, -49 при 140 °C и 49,3 бар, в течение 12 дней конверсия была постоянной (изобутан : олефин = 50, весовая объемная скорость по олефину 0,05 ч⁻¹). Изучено влияние сверхкритической среды

на процесс алкилирования изопентана ($T_{кр} = 188\text{ }^\circ\text{C}$, $P_{кр} = 33\text{ атм}$) и изобутана изобутиленом на H-USY-цеолите [75]. Сравнительные исследования проведены в сверхкритическом изобутане ($140\text{ }^\circ\text{C}$, 50 атм), в жидкой ($125\text{ }^\circ\text{C}$, 50 атм) и в газовой ($140\text{ }^\circ\text{C}$, 125 атм) фазах при соотношении изобутан : изобутилен = 50 и времени контакта $40\text{ г}\cdot\text{ч}/\text{моль}$. Максимальный выход изооктана 70% наблюдался в сверхкритических условиях и в жидкой фазе, однако время жизни катализатора в жидкой и газовой фазах невелико по сравнению со сверхкритическими условиями. Хотя и в этом случае катализатор дезактивировался, конверсия изобутана достигала 100%. Авторы предположили, что отравление каталитической системы происходит из-за образования олефиновых олигомеров, прочно адсорбирующихся на поверхности контакта. Проблемы дезактивации катализаторов алкилирования рассмотрены в работах [76, 77]. На сульфатированном оксиде циркония SO_4/ZrO_2 (SZ) были проведены сравнительные эксперименты по зависимости скорости дезактивации от давления. Минимум отложений, определенный по максимуму площади поверхности по БЭТ, наблюдался вблизи критических параметров проведения процесса [78]. Промотирование катализатора алкилирования Fe и Mn приводило к увеличению конверсии до 70% по сравнению с непромотированным SZ при 50% селективности по C_8 -продуктам.

Детальное исследование реакций алкилирования изобутана бутиленами и димеризации бутиленов в присутствии SZ- и Fe—Mn/SZ-катализаторов в сверхкритическом этане ($T_{кр} = 32,4\text{ }^\circ\text{C}$, $P_{кр} = 48,2\text{ атм}$) в интервале температур $60\text{—}155\text{ }^\circ\text{C}$ проводили импульсным методом в проточном автоклаве [79, 80] при соотношении изобутан/бутилены (I/O), равном 0, 4, 8. Во всех экспериментах основными продуктами реакции при конверсии 58—61% были олефины C_8 68—83%, их выход увеличивается до 95% при добавлении в реакционную смесь небольших количеств воды — 1,4% мол. Дезактивация катализатора вызвана, по видимому, процессами олигомеризации и последующих реакций крекинга, которые в свою очередь приводят к увеличению выхода насыщенных C_8 -углеводородов. Между продуктами реакции и продуктами уплотнения происходит водородный обмен. Косвенным подтверждением этого является тот факт, что при димеризации олефинов в отсутствие изобутана в реакционной смеси катализатор подвергается меньшему отравлению, чем в результате реакции алкилирования. Олигомеризацию бутиленов с конверсией 5 и 23% при температурах $112\text{—}114\text{ }^\circ\text{C}$ и $146\text{—}147\text{ }^\circ\text{C}$ соответственно, давлении 67 бар, объемной скорости 4 ч^{-1} изучали на алюмокремниевом катализаторе [81]. На схожих каталитических системах в жидкой фазе при температуре $120\text{ }^\circ\text{C}$, давлении 35 бар и объемной скорости 8 ч^{-1} конверсия бутиленов достигала 70% при селективности C_8 -продуктов 65—71% [82].

В последнее время для реакции алкилирования бутан-бутиленовой фракции C_4 изучают новые твердокислотные каталитические системы на основе гетерополикислот общей формулы



(где G — гетероатом P, Si, Ge, As), нанесенные на SiO_2 и мезопористые молекулярные сита в жидкой фазе [83] с уксусной кислотой в качестве растворителя

[84]. В патенте [85] предложен промышленный способ алкилирования изопарафинов моноолефинами $\text{C}_3\text{—C}_6$ в присутствии нанесенных на оксиды или цеолиты гетерополикислот и их солей при температурах и давлениях либо равных, либо превышающих критические параметры изопарафина. Однако из-за отсутствия данных по анализу продуктов реакции при соотношении изопарафина и олефинов I/O = 2—100 невозможно определить вклады реакций алкилирования и димеризации олефинов.

Подробное изучение алкилирования в суб-, около- и сверхкритических режимах в автоклаве проведено на серии катализаторов на основе модифицированной вольфрамвофосфорной гетерополикислоты [86]. При переходе из жидкой фазы (313 К , $0,7\text{—}0,9\text{ МПа}$) в сверхкритическую (418 К , $4,2\text{—}4,8\text{ МПа}$) в C_5^+ -алкилате увеличивается количество продуктов крекинга $\text{C}_5\text{—C}_7$ и C_9^+ -фракции. В сверхкритических условиях выход продуктов олигомеризации бутиленов C_8 уменьшается с ростом отношения *изо*- C_4/C_4 от 20 до 60 с 8 до 2,3% соответственно. Кроме того, увеличение давления от $3,9\text{—}4,0\text{ МПа}$ до $7,7\text{—}9,0\text{ МПа}$ в сверхкритическом режиме при 418 К приводит, с одной стороны, к увеличению конверсии с 77% до полного превращения бутиленов, а с другой — к уменьшению выходов $\text{C}_5\text{—C}_8$ и олефинов C_8 . У калиевых солей кислоты $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ при увеличении содержания калия наблюдается уменьшение плотности брэнстедовских кислотных центров, что приводит к стабилизации каталитической активности в реакции алкилирования изобутана бутиленами.

Алкилирование изобутана бутиленами и сопряженную с ним реакцию олигомеризации бутиленов в сверхкритических растворителях изучали при $140\text{—}165\text{ }^\circ\text{C}$ и давлениях $40\text{—}90\text{ атм}$ на различных твердокислотных катализаторах [87]. Во всех экспериментах проведение реакции в сверхкритических условиях приводит к значительному увеличению времени жизни катализатора. Так, конверсия бутиленов на WO_3/TiO_2 в газовой фазе при давлениях 2 и 20 атм быстро уменьшается. Перевод реакции в сверхкритический режим (45 атм) приводит к регенерации катализатора и стабилизации его активности на продолжительное время и на высоком уровне (рис. 4).

Алкилирование проводили также в среде сверхкритического CO_2 , поскольку его критические характеристики значительно отличаются от изобутана и бутиленов [88]. Это обстоятельство позволило провести процесс при температурах ниже критических температур реагентов. Низкая реакционная температура, по мнению авторов, обеспечивает преобладание скорости алкилирования над олигомеризацией, приводящей к дезактивации катализатора. Было проведено сравнительное изучение конверсии в реакции алкилирования на USY-цеолитном катализаторе от количества превращенных бутенов (мера кумулятивного потенциала коксования) в околокритической области реагентов $140\text{ }^\circ\text{C}$, 60,7 бар и в сверхкритическом CO_2 , $50\text{ }^\circ\text{C}$ и 155,1 бар. Постоянное значение конверсии в сверхкритическом растворителе (в отличие от реакции в критических субстратах) не изменяется в течение 30 ч, хотя выход алкилата C_5 довольно низок и составляет 5%.

Алкилирование C_4 -фракции исследовано и на сульфатированном цирконии SZ при $50\text{—}95\text{ }^\circ\text{C}$, его

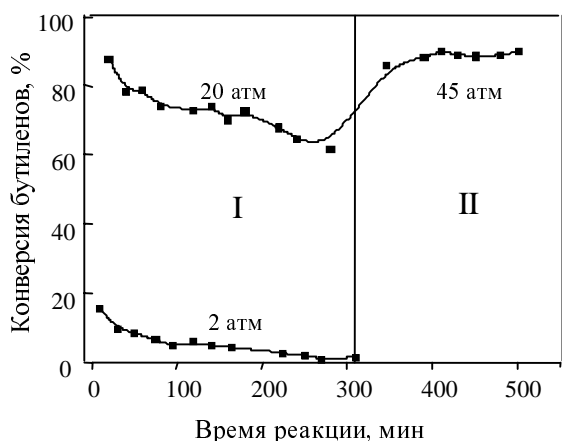


Рис. 4. Олигомеризация бутенов в газовой фазе (I) и в сверхкритических условиях (II)

$T = 165\text{ }^{\circ}\text{C}$; объемная скорость по бутенам 2 ч^{-1} ; катализатор WO_3/TiO_2 .

стационарная активность оказалась ниже начального значения. Авторы [89] провели реакцию в сверхкритическом CO_2 на таблетках ионообменной смолы Nafion в сравнении с USY и SZ. Оказалось, что при $90\text{ }^{\circ}\text{C}$, 107 бар, объемной скорости по олефину $0,1\text{ ч}^{-1}$ и соотношении $\text{CO}_2 : \text{I} : \text{O} = 78 : 12 : 1$ конверсия бутенов 10% и селективность по C_5 -алкилату 20% (до 40% C_8) сохранялись в течение 24 ч.

ЛИТЕРАТУРА

- Taylor L.T. *Supercritical Fluid Extraction*. New York: John Wiley, 1996, 340 с.
- McHugh M.A., Krukons V.J. *Supercritical Fluid Extractions — Principles and Practice*, 2nd ed., Boston: Butterworth-Heinemann, 1994, 380 с.
- Subramaniam B. *Appl. Catal.*, 2001, v. 212, p. 199–213.
- Baiker A. *Chem. Rev.*, 1999, v. 99, p. 453–473.
- Levelt Sengers J.M.H. In: *Supercritical Fluids — Fundamentals for Applications*. Eds. E. Kiran, J.M.H. Levelt Sengers. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1994.
- Reid R.C., Prausnitz J.M., Poling B.E. *The Properties of Gases and Liquids*; 4th ed. New-York: McGraw-hill, 1988. 637 с.
- Savage Ph.E., Gopalan S., Mizan T.I. e. a. *AIChE Journal*, 1995, v. 41, p. 1723–1778.
- Darr J.A., Poliakov M. *Chem. Rev.*, 1999, v. 99, p. 495.
- Subramaniam B. *Appl. Catal.*, 2001, v. 212, p. 199–213.
- Hyde J.R., Licence P., Carter D., Poliakov M. *Ibid.*, 2001, v. 222, p. 119–131.
- Руд Р., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей (Определение и корреляция). Пер. с англ. Под ред. проф. В.Б. Когана. Л.: Химия, 1971, 592 с.
- Tiltscher H., Hofmann H. *Chem. Eng. Sci.*, 1987, v. 42, p. 959–977.
- Subramaniam B., McHugh M.A. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 1986, v. 25, p. 1–12.
- Subramaniam B., McCoy B.J. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1994, v. 33, p. 504–508.
- Saim S., Subramaniam B. *J. Catal.*, 1991, v. 131, p. 445–456.
- Saim S., Subramaniam B. *Chem. Eng. Sci.*, 1988, v. 43, p.
- Saim S., Ginosar D.M., Subramaniam B. In: *Supercritical Fluid Science and Technology*. Eds. K.P. Johnston, J.M.L. Penninger. Washington DC: American Chemical Society, 1989.
- Saim S., Subramaniam B. *J. Supercrit. Fluids*, 1990, v. 3, p. 214–221.
- Baptist-Nguyen S., Subramaniam B. *AIChE Journal*, 1992, v. 38, p. 1027–1037.
- Ginosar D.M., Subramaniam B. In: *Catalyst Deactivation*. Eds. B. Delmon, G.F. Froment. New York: Elsevier, 1994, v. 88.
- McCoy B.J., Subramaniam B. *AIChE Journal*, 1995, v. 41, p. 317–323.
- Ginosar D.M., Subramaniam B. *J. Catal.*, 1995, v. 152, p. 31–41.
- US Patent 5690809, 1997.
- US Patent 5725756, 1998.
- Clark M.C., Subramaniam B. *Chem. Eng. Sci.*, 1996, v. 51, p. 2369–2377.
- Ware K.J., Richardson A.H. *Hydrocarbon Process*, 1972, v. 11, p. 161.
- European Patent 0532153A2, 1992.
- Bogdan V.I., Klimenko T.A., Kustov L.M., Kazansky V.B. *Euroapat VI*, Innsbruck, Austria, 2003.
- Bogdan V.I., Klimenko T.A., Kustov L.M., Kazansky V.B. *Appl. Catal.*, 2003, v. 267, № 1–2, p. 175–179.
- Ding Z.Y., Frisch M.A., Li L., Gloyna E.F. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1996, v. 35, p. 3257–3279.
- Savage P.E. *Chem. Rev.*, 1999, v. 99, p. 603–621.
- Musie G., Wei M., Subramaniam B., Busch D.H. *Coord. Chem. Reviews*, 2001, v. 219–221, p. 789–820.
- Dixon C.N., Abraham M.A. *J. Supercrit. Fluids*, 1992, v. 5, p. 269–273.
- Hamley P.A., Ilkenhans T., Webster J.M., Garcia-Verdugo E., Venardou E., Clarke M.J., Auerbach R., Thomas B., Whiston K., Poliakov M. *Green Chem.*, 2002, v. 4, p. 235–238.
- Doolley K.M., Knopf F.C. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1987, v. 26, p. 1910–1916.
- Zhou L., Erkey C., Akgerman A. *AIChE J.*, 1995, v. 41, p. 2122.
- Zhou L., Akgerman A. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1995, v. 34, p. 1588.
- Gaffney A.M., Sofranko J.A. *Catalytic Selective Oxidation*, Washington, DC, 1992, p. 1273–1279.
- Gaffney A.M., Sofranko J.A. (ARCO Chemical Technology, L.P., Wilmington, DE) US Patent 5210336, 1993.
- Baerns M., Buyevskaya O.V., Kubik M., Maiti G., Ovitser O., Seel O. *Catal. Today*, 1997, v. 33, p. 85.
- Kerler B., Martin A. *Catal. Today*, 2000, v. 61, p. 9.
- Martin A., Kerler B. *Chem. Eng. Tech.*, 2001, v. 24, p. 41.
- Kerler B., Martin A., Jans A., Baerns M. *Appl. Catal.*, A, 2001, v. 220, p. 243–252.
- Fan L., Nakayama Y., Fujimoto K. *Chem. Commun.*, 1997, p. 1179–1180.
- Fan L., Watanabe T., Fujimoto K. *Appl. Catal. A*, 1997, v. 158, p. L41–L46.
- Shah U., Mahajani S.M., Sharma M.M., Shridhar T. *Chem. Eng. Sci.*, 2000, v. 55, p. 25–35.

47. Härröd M., Møller P. 3th Int. Symp. on High Pressure Chemical Engineering, Zurich, Switzerland, 1996, p. 43–48.
48. Härröd M., Macher M.-B., Högberg J., Møller P. 4th Italian conf. on Supercritical Fluids and their Applications, Capri, Napoli, Italy, 1997, p. 319–326.
49. Tacke T. Chem.-anlagen & Verfahren, 1995, v. 11, p. 19–22.
50. Tacke T., Wieland S., Panster P. 3th Int. Symp. on High Pressure Chemical Engineering, Zurich, Switzerland, 1996, p. 17–21.
51. Andersson M.B.O., King J.W., Blomberg L.G. Green Chem., 2000, v. 2, p. 230.
52. Bertucco A., Canu P., Devetta L. Ind. Eng. Chem. Res., 1997, v. 36, p. 2626–2633.
53. Devetta L., Giovanzana A., Canu P., Bertucco A., Minder B.J. Catal. Today, 1999, v. 48, p. 337–345.
54. Hitzler M.G., Poliakkoff M. Chem. Commun., 1997, p. 1667–1668.
55. Hitzler M.G., Smail F.R., Ross S.K., Poliakkoff M. Org. Process Res. Dev., 1998, v. 2, p. 137–146.
56. Arunajatesan V., Sabramaniam B., Hatchenson K.W., Herkes F.E. Chem. Eng. Sci., 2001, v. 56, p. 1363–1369.
57. Minder B., Mallat T., Pickel K.H., Stainer K., Baiker A. Catal. Lett., 1995, v. 34, p. 1–9.
58. Minder B., Mallat T., Baiker A. 3th Int. Symp. on High Pressure Chemical Engineering, Zurich, Switzerland, 1996, p. 139–144.
59. Wandler R., Kunzle N., Scheider M.S., Mallat T., Baiker A. Chem. Commun., 2001, p. 673.
60. Jessop P.G., Leimer W. Chemical synthesis using supercritical fluids. Weinheim: Wiley-VCH, 1999.
61. Kröcher O., Köppel R.A., Baiker A. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1996, p. 1497–1498.
62. Switzerland Patent 3103/96, 1996.
63. Kröcher O., Köppel R.A., Baiker A. Chimia, 1997, v. 51, p. 48–51.
64. Kröcher O., Köppel R.A., Fröba M., Baiker A. J. Catal., 1998, v. 178, p. 284–298.
65. Dharmidhikari S., Abraham M.A. J. Supercrit. Fluids, 2000, v. 18, p. 1.
66. Meehan N.J., Sandee A.J., Reek J.N.H., e. a. Chem. Commun., 2000, p.1497.
67. Hemminger O., Marteel A., Mason M.R., e.a. Green Chem., 2002, v. 4, p. 507–512.
68. Yokota K., Fujimoto K. Ind. Eng. Chem. Res., 1991, v. 30, p. 95–100.
69. Bukur D.B., Lang X., Akgerman A., Feng Z. Ind. Eng. Chem. Res., 1997, v. 36, p. 2580–2587.
70. Snavely W.K., Subramaniam B. Ind. Eng. Chem. Res., 1997, v. 36, p. 4413–4420.
71. Bochniak D.J., Subramaniam B. AIChE J., 1998, v. 44, p. 1889–1896.
72. Chin. patent 98104545.6, 1998.
73. Wei W., Sun Y., Zhong B. Chem. Commun., 1999, v. 24, p. 2499.
74. US Patent, 5,304,698, 1994.
75. Fan L., Nakamura I., Ishida S., Fujimoto K. Ind. Eng. Chem. Res., 1997, v. 36, p. 1458–1463.
76. Fan L., Nakamura I., Ishida S., Fujimoto K. Ind. Eng. Chem. Res., 1998, v. 37, p. 298–299.
77. Albright L.F. Ind. Eng. Chem. Res., 1998, v. 37, p. 296–297.
78. Funamoto G., Tamura S., Segawa K., Wan K., Davis M.E. Res. Chem. Intermed., 1998, v. 24, p. 449.
79. Gore R.B., Thompson W.J. Appl. Catal., A-Gen., 1998, v. 168, p. 23.
80. Chellappa A.S., Miller R.C., Thompson W.J. Appl. Catal., A-Gen., 2001, v. 209, p. 359–374.
81. UK Patent GB 1,164,474, 1969.
82. Golombok M., Bruijn D.J. Ind. Eng. Chem. Res., 2000, v. 39, p. 267.
83. Chu W., Zhao Z., Sun W., Ye X., Wu Y. Catal. Lett., 1998, v. 55, p. 57–61.
84. Zhao Z., Sun W., Yang X., Ye X., Wu Y. Catal. Lett., 2000, v. 65, p. 115–121.
85. US Patent 6262327, 2001.
86. Gayraud P.Y., Stewart I.H., Derouane-Abd Hamid S.B., e.a. Catal. Today, 2000, v.63, p. 223–228.
87. Bogdan V.I., Fadeev V.V., Kazansky V.B. 13 Int. Congress on Catalysis, Paris, France, 2004.
88. Clark M.C., Subramaniam B. Ind. Eng. Chem. Res., 1998, v. 37, p. 1243.
89. Subramaniam B., Arunajatesan V., Lyon C.J. Stud. Surf. Sci. Catal. Eds. B. Delmon, G.F. Froment. Catalyst Deactivation. 1999, v. 126, Elsevier, Amsterdam, p. 63.