

# ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОЛЕЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИОННОЙ ЖИДКОСТИ В РЕАКЦИИ ИЗОМЕРИЗАЦИИ Н-ГЕКСАНА

THE STUDY OF TRANSITION METALS' SALTS INFLUENCE UPON THE CATALYTIC PROPERTIES OF IONIC LIQUID IN N-HEXANE ISOMERIZATION REACTION

УДК 66.095.  
21.097:665.656.  
2

Маннанов Т. И., Голик К. С.,  
Габбасова А. В.,  
Ибрагимов А. А., Рахимов М. Н.  
ФГБОУ ВПО «Уфимский  
государственный нефтяной  
технический университет», г. Уфа,  
Российская Федерация

T. I. Mannanov, K. S. Golik,  
A. V. Gabbasova,  
A. A. Ibragimov, M. N. Rakhimov  
FSBEI HPE «Ufa State Petroleum  
Technological University»,  
Ufa, the Russian Federation

Представлены результаты исследований влияния некоторых солей переходных металлов на каталитические свойства хлоралюминатной ионной жидкости состава  $(\text{CH}_3)_3\text{NH}-\text{Al}_2\text{Cl}_7$  в жидкофазной реакции изомеризации н-гексана. Установлено, что хлориды железа (III) и никеля (II), практически не оказывают влияния на активность синтезированной ионной жидкости: конверсия находится на уровне 20-27 % масс., селективность образования изомеров гексана равна 70 % масс. Обнаружено, что хлорид молибдена, а также соли меди позволяют увеличить глубину изомеризации на 7 % масс., при этом селективность уменьшается на 10 % масс., что связано с усилением скорости побочных реакций крекинга и диспропорционирования. Выявлено, что в интервале концентраций сульфата меди 0,015-0,02 моль/моль в ионной жидкости конверсия достигает максимального значения на уровне 35-50 % масс., селективность образования изомеров гексана составляет 45-60 % масс. При увеличении мольной доли сульфата меди более 0,02 моль/моль наблюдается снижение каталитической активности ионной жидкости, что, на наш взгляд, объясняется образованием малорастворимого сульфата алюминия, который снижает концентрацию хлоралюминатных ионов в каталитическом комплексе.

Введение хлорида меди в ионную жидкость в количестве 0,02 моль/моль позволяет повысить конверсию н-гексана до 50 % масс., селективность находится на уровне 48 % масс. Обсуждены возможные причины действия активирующей добавки, на примере солей меди на каталитическую активность хлоралюминатной ионной жидкости (ХАИЖ). На наш взгляд, усиление скорости реакций изомеризации н-гексана связано с образованием каталитических частиц, которые способствуют увеличению концентрации карбокатионов, участвующих в дальнейшем отщеплении гидрид-иона от н-гексана с образованием изогексана и вторичного карбокатиона.

The results of the study of some transition metals salts influence upon the catalytic properties of chlorine aluminate ionic liquid of  $(\text{CH}_3)_3\text{NH}-\text{Al}_2\text{Cl}_7$  composition in the liquid phase n-hexane isomerization reaction have been given in this article. It has been determined that ferrous chlorides (III) and nickel (II) practically do not influence upon the synthesized ionic liquid activity: the conversion is on the level 20-27% of the mass, the selectivity of hexane isomers' formation is 70% of the mass. It has been discovered that molybdenum chloride as well as cupric salts allows to increase the isomerization depth by 7% of the mass, thus the selectivity is reduced by 10% of the mass that is due to by-reactions' of cracking and disproportionation intensification velocity. It has been discovered that in cupric sulphate concentration interval 0,015-0,02 mol/mol in the ionic liquid the conversion reaches the maximum value of 45-60% of the mass. With the increase of the mol part of cupric sulphate by more than 0,02 mol/mol the reduction of the ionic liquid catalytic activity has been observed that, to our opinion, is due to the slow-soluble aluminium sulphate formation which lowers the concentration of chlorine aluminate ions in the catalytic complex.

The intrusion of cupric chloride into the ionic liquid in the amount of 0,02 mol/mol allows to increase n-hexane conversion up to 50% of the mass, the selectivity being on the level of 48% of the mass. The probable reasons of the activation addition activity on the example of cupric salts upon the catalytic activity of the chlorine aluminate ionic liquid (ХАИЖ) have been discussed. To our mind the increase of the n-hexane isomerization reaction velocity is due to the catalytic particles' formation which stimulate carbocations concentration increase which take part in the further release of ion- hydrate from n-hexane with isohexane and the secondary carbocation formation.

**Ключевые слова:** изомеризация, ионная жидкость, н-гексан, суперкислота, хлорид алюминия, переходные металлы, добавка.

**Key words:** isomerization, ionic liquid, n-hexane, super acid, aluminium chloride, transcendence metals, additions.

## Введение

Разработка эффективных технологических процессов, как в нефтехимическом синтезе, так и в химии высокомолекулярных соединений, связана с поиском новых катализаторов, реакционных сред и растворителей [1].

Перспективным направлением к решению существующих экологических и экономических проблем является разработка процессов с применением ионных жидкостей в качестве

катализаторов и реакционных сред. Данный класс соединений представляет особый интерес в качестве катализаторов во многих процессах переработки углеводородного сырья [2].

Ионные жидкости это жидкофазные расплавы солей при температуре ниже 100 °С, состоящие из гетероорганического катиона и неорганического аниона. Данные вещества сочетают свойства, как растворителей, так и катализаторов, что позволяет получать более высокий выход целевых продуктов, снижать количество отходов и вредных выбросов за счет более полной регенерации и возврата их в технологический процесс [3].

Кислотные ионные жидкости на основе хлоридов металлов в настоящее время рассматриваются, как альтернатива гетерогенным и гомогенным катализаторам, в частности  $AlCl_3$  и другим агрессивным катализаторам Фриделя-Крафтса [4]. Наиболее перспективным является использование хлоралюминатных ионных жидкостей в качестве катализаторов для некоторых процессов нефтехимического и органического синтеза. Хлоралюминатные ионные жидкости используются в промышленном процессе олигомеризации бутенов (процесс Difasol), за счет чего были улучшены экологические и экономические показатели [5]. Перспективные работы ведутся в направлении алкилирования изобутана бутенами, изомеризации легких алканов с применением в качестве катализаторов ионных жидкостей [6].

В присутствии ионных жидкостей на основе хлорида алюминия, в мягких условиях протекает реакция изомеризации *n*-алканов. Конверсия алканов достигает 50–60 % масс. при селективности образования изоалканов 95 % масс. [7]. Использование ионных жидкостей, обладающих суперкислотными свойствами, в качестве катализаторов изомеризации *n*-алканов имеет преимущества, так как реакция протекает в мягких условиях, что с термодинамической точки зрения оказывает положительный эффект на выход и селективность образования более разветвленных алканов.

В литературе имеются данные об исследовании влияния солей некоторых переходных металлов на каталитические свойства ионных жидкостей в реакции изомеризации линейных алканов [8].

Целью данной работы является поиск эффективных активирующих добавок на основе солей переходных металлов и определение их оптимальных концентраций в составе каталитического комплекса.

#### Экспериментальная часть

В качестве сырья использовали *n*-гексан с содержанием основного вещества не менее 99,5 % масс. В качестве компонентов каталитической

системы использовали твердые соли триметиламин гидрохлорид, хлорид алюминия, хлорид меди (II), хлорид молибдена (V), сульфат меди (II), хлорид никеля (II), хлорид железа (III).

Углеводороды были отогнаны над металлическим натрием непосредственно перед применением. Твердую соль, триметиламин гидрохлорид с содержанием основного вещества не менее 99,89 % масс., подвергали азеотропной сушке с *n*-гептаном до содержания воды не более 0,03 % масс. Безводный хлорид алюминия с содержанием основного вещества не менее 97,0 % масс. был очищен путем двойной возгонки в инертной среде (сухой азот) непосредственно перед синтезом. Процесс осушки солей переходных металлов проводили по соответствующим методикам [9].

Ионная жидкость была синтезирована следующим образом. Триметиламин гидрохлорид добавляли в *n*-гептан при медленном перемешивании и температуре 20 °С, далее к полученной смеси добавляли двойной мольный избыток хлорида алюминия, после чего смесь перемешивалась в течение 2 ч при температуре 80 °С. По окончании синтеза, верхний слой растворителя был удален на делительной воронке, нижний слой представлял собой вязкую светло-коричневую жидкость. На следующей стадии к полученной ионной жидкости добавляли точно рассчитанное количество добавки и интенсивно перемешивали в течение 2 ч при температуре 80 °С.

Изомеризацию *n*-гексана проводили в реакторе, снабженном механической мешалкой, термометром, обратным холодильником, соединенным с отводом, конец которого помещен в охлажденный сосуд с *n*-гептаном для улавливания образующихся в ходе реакции газов и вводом для продувки инертным газом перед началом эксперимента. Отбор углеводородной фазы производился после охлаждения реакционной массы на ледяной бане до 0 °С. Были приняты следующие технологические параметры процесса изомеризации: температура – 30 °С, продолжительность реакции – 1 ч, скорость перемешивания – 1200 об./мин., объемное соотношение катализатора к сырью 1–1 [10].

Оценку показателей каталитической активности ИЖ в процессе изомеризации *n*-гексана проводили путем расчета конверсии и селективности образования изомеров гексана [11].

Углеводородный состав полученных продуктов произведен газохроматографическим способом на хроматографе Хроматэк Кристалл 5000.1. Расчет физико-химических параметров проводился в соответствии с требованиями ГОСТ Р 52714 – 2007. Хроматографическое оборудование включает в себя: капиллярный испаритель, детектор ПИД, делитель потока, высокоэффективную капиллярную колонку типа HP – 1 (DB – 1) 100 м × 0,25 мм × 0,5 мкм.

### Результаты и их обсуждение

На первом этапе исследований синтезированы ионные жидкости с мольной долей 0,01 моль/моль в катализаторе и проведен скрининг модифицированных ионных жидкостей. В таблице 1 представлен компонентный состав изомеризата в зависимости от вида добавки к хлоралюминатной ионной жидкости состава  $[(CH_3)_3NH-Al_2Cl_7]$ .

**Таблица 1.** Компонентный состав продуктов изомеризации н-гексана в зависимости от добавки

Углеводородный состав изомеризата, % масс.	Активирующая добавка к ионной жидкости					
	-	MoCl <sub>5</sub>	CuCl <sub>2</sub>	CuSO <sub>4</sub>	FeCl <sub>3</sub>	NiCl <sub>2</sub>
Углеводороды C <sub>4</sub> , в том числе:						
изобутан	2,73	3,58	3,21	3,77	2,56	2,37
н-бутан	0	0	0,05	0,11	0	0
Углеводороды C <sub>5</sub> , в том числе:						
изопентан	2,26	2,98	2,75	4,21	2,12	1,91
н-пентан	0	0	0	0	0	0
Углеводороды C <sub>6</sub> , в том числе:						
2-метилпентан	7,16	7,72	6,95	6,52	6,85	7,12
3-метилпентан	3,37	4,06	3,55	3,33	3,21	3,43
2,2-диметилбутан	2,35	3,01	2,87	2,74	2,12	2,08
2,3-диметилбутан	1,39	1,95	2,34	2,31	1,44	1,45
н-гексан	80,13	73,05	74,26	72,75	80,67	80,69
Углеводороды C <sub>7+</sub>	0,61	3,65	4,02	4,26	1,03	0,95
Итого:	100	100	100	100	100	100

Хлоралюминатная ионная жидкость проявляет каталитическую активность в реакции изомеризации н-гексана, что является признаком суперкислотности [12]. Конверсия н-гексана достигает порядка 20 % масс. при продолжительности реакции 1 ч.

Обнаружено, что соли железа и никеля не оказывают влияния на каталитические свойства хлоралюминатной ионной жидкости в реакции изомеризации н-гексана. Углеводородный состав изомеризата при использовании в качестве катализатора модифицированных хлоридами железа и никеля ионных жидкостей не изменяется. Содержание изомеров гексана составляет около 14-15 % масс.

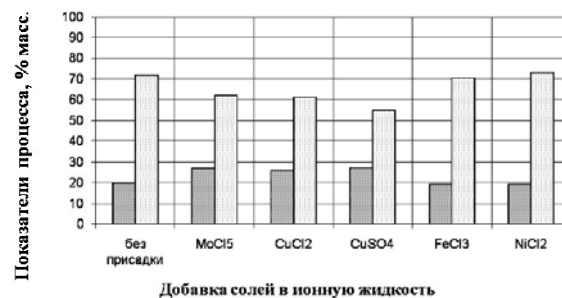
В исследованном интервале продолжительности реакции хлориды молибдена, меди, а также сульфат меди позволяют повысить конверсию н-гексана на 7 % масс.

Наиболее высокое содержание изомеров гексана в количестве 23,4 % масс. в продуктах реакции достигается при использовании в качестве добавки хлорида молибдена.

Обнаружено, что селективность образования изомеров гексана незначительно, но ниже в случае введения активирующих добавок. Вероятнее всего, наряду с усилением реакций скелетной изомеризации, с более высокой скоростью протекают

реакции крекинга и диспропорционирования.

Результаты исследований показывают, что скорости образования 2-метилпентана и 2,2-диметилбутана независимо от того, какие активирующие добавки использованы, более высокие по сравнению с 3-метилпентаном, 2,3-диметилбутаном. Вероятнее всего, побочные реакции крекинга, протекающие при изомеризации на ионной жидкости, меняют состав изомеров гексана по сравнению с термодинамически равновесным составом при температурах 20-30 °С.



**Рисунок 1.** Зависимость показателей процесса изомеризации н-гексана от типа добавки в ионной жидкости:

- ▨ – конверсия,
- ▤ – селективность образования изомеров гексана

На рисунке 1 представлены показатели процесса изомеризации н-гексана в зависимости от активирующей добавки в составе ионной жидкости.

В случае использования хлорида молибдена (V), хлорида меди (II), сульфата меди (II) наблюдается увеличение конверсии до показателя 25-27 % масс. Однако при использовании данных солей наблюдается снижение селективности образования изомеров гексана на 10-15 % масс., что, скорее всего, связано с усилением побочных реакций крекинга и диспропорционирования.

Таким образом, среди исследованного ряда солей переходных металлов выявлено, что соли молибдена и меди, оказывают положительное влияние на каталитические свойства ионной жидкости в реакции изомеризации н-гексана.

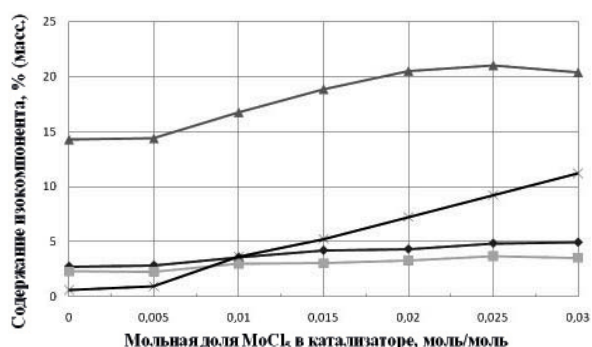
Для определения оптимальной концентрации каждой из добавки исследовано влияние содержания добавки в катализаторе на выход изоалканов в реакции изомеризации н-гексана.

Компонентный состав продуктов изомеризации н-гексана в зависимости от концентрации добавки MoCl<sub>5</sub> в ионной жидкости представлен в таблице 2 и на рисунке 2.

Анализ полученных результатов исследования показывает, что при концентрации 0,02 моль/моль добавки хлорида молибдена наблюдается увеличение выхода изомеров гексана, однако при этом возрастает выход побочных продуктов реакции C<sub>7+</sub> и легких продуктов крекинга C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>. Дальнейшее повышение содержания добавки до

**Таблица 2.** Компонентный состав продуктов изомеризации н-гексана в зависимости от концентрации добавки  $\text{MoCl}_5$

Углеводородный состав изомеризата, % масс.	Мольная доля добавки $\text{MoCl}_5$ , моль/моль					
	0,005	0,01	0,015	0,02	0,025	0,03
Углеводороды $\text{C}_4$ , в том числе:						
изобутан	2,84	3,58	4,21	4,33	4,86	4,95
н-бутан	0	0	0,05	0,11	0	0
Углеводороды $\text{C}_5$ , в том числе:						
изопентан	2,23	2,98	3,01	3,28	3,67	3,52
н-пентан	0	0	0	0	0	0
Углеводороды $\text{C}_6$ , в том числе:						
2-метилпентан	7,15	7,72	8,23	8,52	8,78	8,52
3-метилпентан	3,21	4,06	4,22	4,65	4,76	4,69
2,2-диметилбутан	2,56	3,01	3,65	4,35	4,45	4,29
2,3-диметилбутан	1,46	1,95	2,75	2,97	3,02	2,87
н-гексан	79,6	73,05	68,62	64,53	61,2	59,93
Углеводороды $\text{C}_{7+}$	0,95	3,65	5,26	7,26	9,26	11,23
Итого:	100	100	100	100	100	100



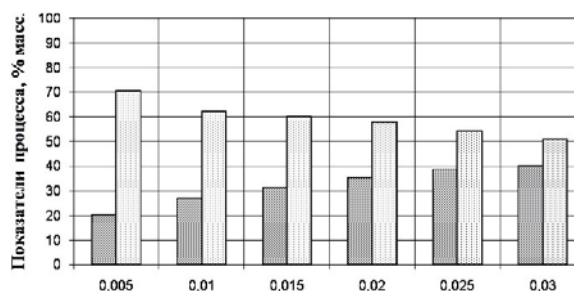
**Рисунок 2.** Зависимость выхода изоалканов в реакции изомеризации н-гексана от мольной доли добавки  $\text{MoCl}_5$  в ионной жидкости:

- изобутан
- изопентан
- изомеры гексана
- углеводороды  $\text{C}_{7+}$

0,025 моль/моль не оказывает влияния на выход изомеров гексана. При этом содержание продуктов крекинга и диспропорционирования повышается во всем исследованном интервале концентраций.

Из рисунка 3 следует, что селективность процесса характеризуется максимумом при содержании добавки 0,005 моль/моль, и составляет 70,49 % масс., однако глубина изомеризации находится на уровне 26 % масс.

Рекомендуется добавлять хлорид молибдена для усиления каталитических свойств хлоралюминатной ионной жидкости состава  $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}-\text{Al}_2\text{Cl}_7]$  в пределах 0,025 – 0,03 моль/моль.



**Рисунок 3.** Зависимость показателей процесса изомеризации н-гексана от типа добавки в ионной жидкости:

- конверсия,
- селективность образования изомеров гексана

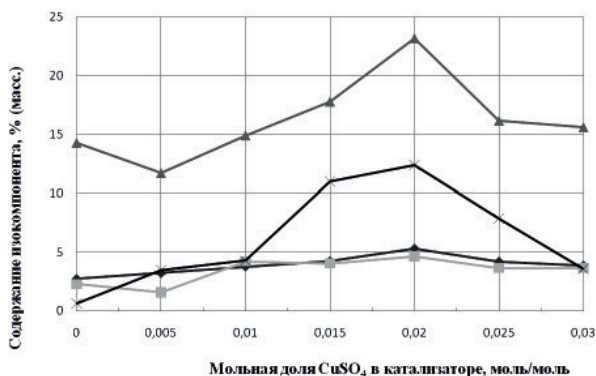
**Таблица 3.** Компонентный состав продуктов изомеризации н-гексана в зависимости от мольной доли  $\text{CuSO}_4$

Углеводородный состав изомеризата, % масс.	Мольная доля добавки $\text{CuSO}_4$ , моль/моль					
	0,005	0,01	0,015	0,02	0,025	0,03
Углеводороды $\text{C}_4$ , в том числе:						
изобутан	3,21	3,77	4,26	5,32	4,21	3,87
н-бутан	0	0,11	0,05	0,4	0	0
Углеводороды $\text{C}_5$ , в том числе:						
изопентан	1,56	4,21	4,03	4,63	3,65	3,64
н-пентан	0	0	0	0	0	0
Углеводороды $\text{C}_6$ , в том числе:						
2-метилпентан	6,23	6,52	8,23	10,65	7,33	6,52
3-метилпентан	2,13	3,33	3,26	4,32	3,89	3,21
2,2-диметилбутан	1,98	2,74	3,21	3,98	2,98	3,65
2,3-диметилбутан	1,36	2,31	3,09	4,23	1,95	2,23
н-гексан	80,09	72,75	62,92	54,11	68,14	73,31
Углеводороды $\text{C}_{7+}$	3,44	4,26	10,95	12,36	7,85	3,57
Итого:	100	100	100	100	100	100

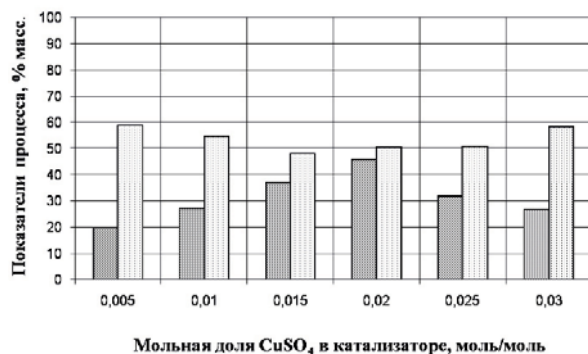
Результаты исследований в качестве добавки сульфата меди характеризуются, экстремальной зависимостью выхода продуктов реакции изомеризации (таблица 3, рисунок 4).

При мольной доле  $\text{CuSO}_4$  в катализаторе равной 0,02 моль/моль конверсия н-гексана достигает максимального значения 45,89 % масс. Селективность образования изомеров гексана снижается с 70 до 40-45% масс., в области концентраций добавки 0,005-0,02 моль/моль. Активирующая добавка наряду с усилением скорости целевых реакций изомеризации н-гексана, способствует увеличению скорости побочных реакций крекинга и диспропорционирования. Необходимо отметить, что по отношению к хлориду молибдена в области оптимальных концентраций





**Рисунок 4.** Зависимость выхода изоалканов в реакции изомеризации н-гексана от мольной доли добавки  $\text{CuSO}_4$  в ионной жидкости:  
 — изобутан, — изопентан, — изомеры гексана,  
 — углеводороды  $\text{C}_{7+}$ .



**Рисунок 5.** Зависимость показателей процесса изомеризации н-гексана от мольной доли добавки  $\text{CuSO}_4$  в ионной жидкости:  
 — конверсия,  
 — селективность образования изомеров гексана

0,015-0,02 моль/моль, соль меди проявляет более высокие каталитические свойства. При увеличении содержания добавки более 0,02 моль/моль наблюдается подавление как реакций скелетной изомеризации н-гексана, так и побочных реакции крекинга.

На наш взгляд, одной из основных причин снижения каталитической активности ионной жидкости при увеличении содержания сульфата меди в катализаторе, является образование малорастворимой соли сульфата алюминия в составе каталитического комплекса:

Избыточное количество ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  вступает в реакцию с хлоралюминатными структурами, которые обладают повышенной Льюисовской кислотностью:

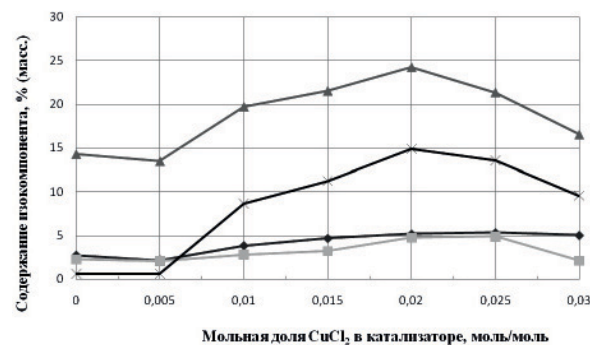


В результате данных превращений образуется сульфат алюминия, который не проявляет кислотных свойств и тяжело диссоциирует на ионы, что было показано в работе [6]. Таким образом, происходит снижение концентрации в катализаторе активных

компонентов, ответственных за повышенные кислотные свойства ионной жидкости, что приводит к снижению кислотности и каталитической активности ионной жидкости.

**Таблица 4.** Компонентный состав продуктов изомеризации н-гексана в зависимости от мольной доли  $\text{CuCl}_2$

Углеводородный состав изомеризата, % масс.	Мольная доля добавки $\text{CuCl}_2$ , моль/моль					
	0,005	0,01	0,015	0,02	0,025	0,03
Углеводороды $\text{C}_4$ , в том числе:						
изобутан	2,17	3,83	4,67	5,18	5,33	5,02
н-бутан	0	0,05	0,05	0,11	0	0
Углеводороды $\text{C}_5$ , в том числе:						
изопентан	2,07	2,82	3,21	4,75	4,89	2,12
н-пентан	0	0	0	0	0	0
Углеводороды $\text{C}_6$ , в том числе:						
2-метилпентан	6,52	9,21	10,23	11,86	10,23	7,56
3-метилпентан	3,11	4,48	4,37	4,82	4,21	2,56
2,2-диметилбутан	2,12	3,56	4,02	4,22	4,03	3,87
2,3-диметилбутан	1,73	2,46	2,89	3,32	2,86	2,53
н-гексан	81,7	64,96	59,33	50,86	54,89	66,78
Углеводороды $\text{C}_{7+}$	0,58	8,63	11,23	14,88	13,56	9,56
Итого:	100	100	100	100	100	100



**Рисунок 6.** Зависимость выхода изоалканов в реакции изомеризации от мольной доли добавки  $\text{CuCl}_2$  в ионной жидкости:  
 — изобутан, — изопентан, — изомеры гексана,  
 — углеводороды  $\text{C}_{7+}$ .

В таблице 4 и на рисунках 6, 7 показано влияние  $\text{CuCl}_2$  на показатели изомеризации н-гексана в присутствии хлоралюминатной ионной жидкости.

Увеличение содержания хлорида меди до 0,02 моль/моль в составе катализатора повышает глубину изомеризации н-гексана до 50 % масс. При этом в составе изомеризата отмечено высокое содержание углеводородов  $\text{C}_{7+}$  и продуктов крекингов. Среди изомеров гексана в продуктах реакции преобладает 2-метилпентан.

При повышении концентрации добавки в катализаторе до 0,03 моль/моль наблюдается снижение изомеризирующей способности катализатора, как в отношении целевых, так и побочных реакций, как и в случае  $\text{CuSO}_4$ . Возможно, что при высоком содержании добавки  $\text{CuCl}_2$  происходит образование комплексов с хлоридом

алюминия, которые характеризуются меньшей кислотностью.

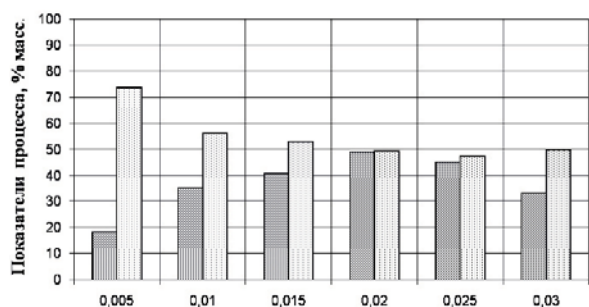
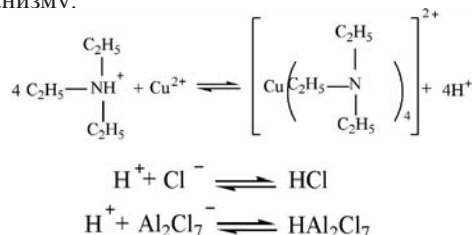


Рисунок 7. Зависимость показателей процесса изомеризации н-гексана от мольной доли добавки CuCl<sub>2</sub> в ионной жидкости:

- конверсия,
- селективность образования изомеров гексана

С другой стороны, при определённой концентрации соли меди способствуют усилению кислотных свойств ионных жидкостей. Учитывая, что ионные жидкости являются высокополяризуемыми средами, в которых твердые соли могут легко диссоциировать на соответствующие катионы и анионы, возможно образование комплекса триметиламина с ионами меди по следующему механизму:



В связи с тем, что реакция изомеризации протекает по кислотному механизму, образующиеся HCl и HAl<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>, повышая кислотность среды, способствуют увеличению скорости образования карбокатиона, участвующего в дальнейшем отщеплении гидрид-иона от н-гексана с образованием изогексана и вторичного карбокатиона, переходящего в более устойчивую третичную форму и снова

участвующего в отщеплении гидрид иона от парафина, что согласуется с данными работы авторов [13].

Необходимо отметить, что в составе ионной жидкости триметиламин гидрохлорид-хлорид алюминия имеется несвязанный ион водорода H<sup>+</sup>, который также, вероятнее всего, влияет на кислотные свойства системы.

Таким образом, интенсификация реакции изомеризации линейных алканов при добавлении солей меди зависит от количества промотора в составе ионной жидкости.

### Выводы

В результате проведенных исследований экспериментально было показано, что добавки хлорида железа и хлорида никеля не оказывают влияния на каталитическую активность ионной жидкости.

Хлорид молибдена (V), сульфат и хлорид меди (II) позволяют повысить активность ионной жидкости в реакции скелетной. Увеличение мольной доли хлорида молибдена до 0,03 моль/моль приводит к повышению глубины превращения до 40 % масс. При добавлении сульфата и хлорида меди (II) наблюдается экстремальный характер изменения глубины изомеризации. Максимальная конверсия наблюдается при содержании соли меди равной 0,02 моль/моль и достигает до 50%. Установлено, что наряду с увеличением выхода изомеров гексана наблюдается увеличение выхода изобутана, изопентана и высокомолекулярных углеводородов C<sub>7+</sub>, что объясняется усилением побочных реакций крекинга и диспропорционирования.

При дальнейшем увеличении концентрации активирующей добавки до 0,03 моль/моль наблюдается снижение глубины изомеризации до 25-30% масс.

Необходимо проведение дальнейших исследований в области катализа суперкислотных ХАИЖ, которые являются перспективными каталитическими средами для процессов переработки легкого углеводородного сырья.

### СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Ионные жидкости в каталитических превращениях олефинов и диенов / Ф. А. Насиров, Ф. М. Новрузова, А. М. Асланбейли, А. Г. Азизов // Нефтехимия. 2007. Т. 47, № 5. С. 31–38.
- 2 H. Olivier-Bourbigou, L. Magna. Ionic liquid: perspectives for organic and catalytic reactions // J. Mol. Catal. 2002. V. 49. P. 182-183.
- 3 Olivier H. Homogenous and two-phase dimerization of olefins catalyzed by tungsten complexes // J. Mol. Catal. 1999. V. 148. P. 43-48. [in English].
- 4 Zhang J., Huang C., Chen B.

Isobutane/2-butene alkylation catalyzed by chloroaluminate ionic liquids in the presence of aromatic additives // Journal of Catalysis. 2007. V. 38. P. 261-268.

5 Zhang R., Meng X. H. Isomerization n-pentane catalyzed by acidic chloroaluminate ionic liquids // Ind. Eng. Chem. Res. 2008. V. 47. P. 8205-8209.

6 Meyer C., Wasserscheid P. Effective n-octane isomerization under exceptionally mild conditions using a novel class of superacidic ionic liquids // Chem. Com. 2010. V. 46. P. 7625-7627.

7 Olivier-Bourbigou H., Magna L. Ionic liquid: perspectives for organic and catalytic reactions // J. Mol. Catal. 2002. V. 182. P.

419-430.

8 Process for paraffin hydrocarbon isomerisation and composite catalyst therefore, comprising ionic liquid and metal salt additive / K. Herbst, J. Houzicka, T. B. Jespersen, J. Zavilla: пат. Европы № 1346768 A2, 2006.

9 Карякин Ю. В., Ангелов И. И. Чистые химические вещества. Изд. 4-е доп. и пер. М.: Химия, 1974. 408 с.

10 Анализ технологических параметров процесса изомеризации легких алканов на ионных жидкостях / А. А. Ибрагимов, Р. Р. Ширязданов, М. Н. Рахимов, А. Р. Давлетшин // Теоретические основы химической

технологии. 2013. Т. 47, № 1. С. 75-79.

11 Зависимости между кислотными и каталитическими свойствами ионных жидкостей в реакции изомеризации н-гексана / А. А. Ибрагимов, Р. Р. Шириязданов, А. Р. Давлетшин, М. Н. Рахимов, О. А. Баулин // Нефтегазовое дело 2012. № 2. С. 12-16.

12 Низкотемпературная изомеризация пентан-гексановой фракции в среде ионной жидкости / А. А. Ибрагимов, Р. Р. Шириязданов, А. Р. Давлетшин, М. Н. Рахимов, Э. Г. Теляшев // Мир нефтепродуктов. 2013. № 9. С. 25-29.

13 Зинуров Д. Р., Лиакумович Р. Р. Скелетная изомеризация н-пентана в присутствии ионной жидкости на основе  $AlCl_3$  // Нефтехимия 2010. Т.50, № 5. С. 386-390.

## REFERENCES

1 Ionnye zhidkosti v kataliticheskikh prevrasheniayah olefinov i dienov / F. A. Nasirov, F. M. Novruzova, A. M. Aslanbeily, A. G. Azizov // Neftehimiya. 2007. T. 47, № 5. S. 31-38. [in Russian].

2 H. Olivier-Bourbigou, L. Magna. Ionic liquid: perspectives for organic and catalytic reactions // J. Mol. Catal. 2002. V. 49. P. 182-183.

3 Olivier H. Homogenous and two-phase dimerization of olefins catalyzed by tungsten complexes // J. Mol. Catal. 1999. V. 148. P. 43-48. [in English].

4 Zhang, J., Huang C., Chen B. Isobutane/2-butene alkylation catalyzed by chloroaluminate ionic liquids in the presence of aromatic additives // Journal of Catalysis. 2007. V. 38. P. 261-268.

5 Zhang R., Meng X.H. Isomerization n-pentane catalyzed by acidic chloroaluminate ionic liquids // Ind. Eng. Chem. Res. 2008. V. 47. P. 8205-8209.

6 Meyer C., Wasserscheid P. Effective n-octane isomerization under exceptionally mild conditions using a novel class of superacidic ionic liquids // Chem. Com. 2010. V. 46. P. 7625-7627.

7 Olivier-Bourbigou H., Magna L. Ionic

liquid: perspectives for organic and catalytic reactions // J. Mol. Catal. 2002. V. 182. P. 419-430.

8 Process for paraffin hydrocarbon isomerisation and composite catalyst therefore, comprising ionic liquid and metal salt additive / K. Herbst, J. Houzicka, T. B. Jespersen, J. Zavilla. Патент Европы № 1346768 A2, 2006.

9 Karyakin U. V., Angelov I. I. Chistye himicheskoye veshstva. Isd. 4-e dop I per. M.: Himiya, 1974. 408 s. [in Russian].

10 Analiz technologicheskikh parametrov processa izomerizatsii legkikh alkanov na ionnyh zhidkostyakh / A. A. Ibragimov, R. R. Shiriyaздanov, M. N. Rakhimov, A. R. Davletshin // Teoreticheskie osnovi himicheskoi tehnologii. 2013, T. 47, №1, S. 75-79. [in Russian].

11 Zavisimosti mezhdru kislotnymi i kataliticheskimi svoystvami ionnyh zhidkosti v reaktzii izomerizatsii n-geksana / A. A. Ibragimov, R. R. Shiriyaздanov, A. R. Davletshin, M. N. Rakhimov, O. A. Baulin // Neftegazovoe delo. 2012, № 2. S. 12-16. [in Russian].

12 Nizkotemperaturnaya isomerizatsii pentan-geksanovoj fraksii v srede ionnoi zhidkosti / A. A. Ibragimov, R. R. Shiriyaздanov, A. R. Davletshin, M. N. Rakhimov, E. G. Telyashev // Mir nefteproduktov. 2013. № 9. S. 25-29. [in Russian].

13 Zinurov D. R., Liakumovich R. R. Skeletnaya izomerizatsiya n-pentana v prisutstvii ionnoj zhidkosti na osnove  $AlCl_3$  // Neftehimiya. 2010. T. 50, № 5. S. 386-390. [in Russian].

Маннанов Т. И., студент гр. БТС-12-02, ФГБОУ ВПО УГНТУ, г. Уфа, Российская Федерация

T. I. Mannanov, Student of Group BTS-12-02, FSBEI HPE USPTU, Ufa, the Russian Federation

e-mail: t.mannanov@yandex.ru

Голик К. С. студент гр. БТС-13-01, ФГБОУ ВПО УГНТУ, г. Уфа, Российская Федерация

K. S. Golik, Student of Group BTS-13-01,

FSBEI HPE USPTU, Ufa, the Russian Federation

e-mail: golik.k@yandex.ru

Габбасова А. В., магистрант гр. МТС01-15-01, кафедры «Нефтехимия и химическая технология» ФГБОУ ВПО УГНТУ, г. Уфа, Российская Федерация

A. V. Gabbasova, Master Student, Group MTS01-15-01, of the Chair «Petrochemical and Chemical Technology» FSBEI HPE USPTU, Ufa, the Russian Federation

e-mail: aygul-gabbasova93@mail.ru

Ибрагимов А. А., канд. техн. наук, доцент кафедры «Нефтехимия и химическая технология», ФГБОУ ВПО УГНТУ, г. Уфа, Российская Федерация

A. A. Ibragimov, Candidate of Engineering Sciences, Associate Professor of the Chair «Petrochemical and Chemical Technology» FSBEI HPE USPTU, Ufa, the Russian Federation

e-mail: petro11988@list.ru

Рахимов М. Н., д-р техн. наук, профессор кафедры «Технология нефти и газа», ФГБОУ ВПО УГНТУ, г. Уфа, Российская Федерация

M. N. Rakhimov, Doctor of Engineering Sciences, Professor of the Chair «Technology of Oil and Gaz» FSBEI HPE USPTU, Ufa, the Russian Federation

e-mail: rmni@mail.ru