

**ЗАВИСИМОСТИ МЕЖДУ КИСЛОТНЫМИ И  
КАТАЛИТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ ИОННЫХ  
ЖИДКОСТЕЙ В РЕАКЦИИ ИЗОМЕРИЗАЦИИ N-ГЕКСАНА**DEPENDENCE OF ACIDIC AND CATALYTIC PROPERTIES  
OF IONIC LIQUIDS IN ISOMERIZATION REACTION OF N-HEXANE

Приведены результаты исследований зависимости кислотных и каталитических свойств ионных жидкостей в реакции изомеризации n-гексана. Методом ИК – спектроскопии изучены кислотные свойства различных ионных жидкостей на основе хлорида алюминия. Установлено, что основное влияние на кислотные и каталитические свойства хлоралюминатных ионных жидкостей оказывает количественное содержание аниона в ее составе.

The article contains results of researches dependence of acidic and catalytic properties of ionic liquids in the isomerization reaction of n-hexane. IR spectroscopy have been studied the acidic properties of various ionic liquids based on aluminum chloride. It is established that the main influence on the acidic and catalytic properties of chloroaluminate ionic liquids has quantitative content of the anion in composition.

**Ибрагимов А.А., Шириязданов Р.Р.,  
Давлетшин А.Р., Рахимов М.Н.,  
Баулин О.А.****ФГБОУ ВПО Уфимский  
государственный нефтяной  
технический университет  
ГУП Институт нефтехимпереработки  
РБ****Ibragimov A.A., Shiriyazdanov R.R.,  
Davletshin A.R.,  
Rahimov M.N., Baulin O.A.  
FSBEI Ufa state petroleum technical  
university  
SUE Institute of Petroleum Refining  
and Petrochemistry of Bashkortostan  
Republic**

**Ключевые слова:** изомеризация, ионная жидкость, суперкислота, ИК-спектроскопия, n-гексан.

**Key words:** isomerization, ionic liquid, superacid, IR-spectroscopy, n-hexane

**Введение**

В настоящее время в связи с необходимостью изменения компонентного состава бензинового фонда в РФ разработка высокоэффективных катализаторов процессов переработки нефти становится одной из актуальных проблем нефтеперерабатывающей и нефтехимической отраслей.

Процесс изомеризации пентан-гексановых фракций приобретает все большее значение в производстве моторных топлив и становится стратегическим «бензиновым» процессом за счет значительного повышения октанового числа легких алканов и в целом бензинового фонда нефтеперерабатывающих заводов. Для изомеризата характерно октановое число по исследовательскому методу на уровне 83-86, низкая чувствительность, отсутствие ароматических углеводородов и минимальное содержание серы [1].

Однако, существующие катализаторы имеют недостаточно высокую активность (конверсия сырья за проход не более 50% мас.), при селективности по разветвленным изоалканам на уровне 70% мас. Одной из причин низкой эффективности твердофазных катализаторов изомеризации является необходимость проведения процесса при высоких температурах и давлениях в присутствии избытка водорода [2].

Одними из последних достижений в нефтехимии и органическом синтезе является применение в качестве катализаторов, ионных жидкостей, систем, альтернативных по отношению к традиционным гетерогенным и гомогенным катализаторам. По физико-химическим свойствам ионные жидкости – это низкотемпературные расплавы солей, состоящие из гетероорганического катиона и неорганического аниона. ИЖ в процессах переработки нефти и нефтехимии и привлекают большое внимание благодаря низкому давлению насыщенных паров, отсутствию токсичности и возможности взаимодействия с металлоорганическими соединениями [3]. Кроме того, некоторые хлоралюминатные ионные жидкости обладают суперкислотными свойствами и позволяют проводить процесс изомеризации в термодинамически выгодных условиях, поскольку дают возможность осуществить изомеризацию при низких температурах, что приводит к увеличению равновесного выхода изоалканов [4].

Каталитические свойства хлоралюминатных ионных жидкостей оценивают по их общей кислотности. Для эффективного прогнозирования и предвидения каталитических свойств, синтезированных каталитических сред необходимо использовать эффективные доступные методы определения кислотности.

Существуют различные методы, как количественного, так и качественного определения кислотности, применяемые для суперкислот [5]:

- титрование в неводных средах;
- кондуктометрическое титрование;

- ЯМР – спектроскопия;
- ИК – спектроскопические и др. методы.

Однако следует иметь в виду, что к ионным жидкостям, представляющим собой окрашенные вещества, методы титрования с использованием индикаторов не применимы [6].

Электрокондуктометрические методы, косвенно характеризующие кислотность, для хлоралюминатных ионных жидкостей дают искаженные результаты из-за образования дополнительных протонов водорода в результате гидролиза [7].

Методы ЯМР  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{13}\text{C}$ , достаточно сложны, громоздки и дороги, в связи с чем они не еще не находят широкого применения [8].

Исследователями показано, что ИК – спектроскопия является одним из эффективных способов оценки степени кислотности ионных жидкостей по Льюису и Бренстеду [9].

Целью работы является исследование кислотности синтезированных ионных жидкостей различного состава методом ИК – спектроскопии, а также зависимости их каталитических свойств в реакции изомеризации *n*-гексана от состава и кислотности.

### Экспериментальная часть

В качестве сырья использовали *n*-гексан с содержанием основного вещества не менее 99,8% мас., и содержанием воды 30 ppm. Для синтеза ионных жидкостей использовали:

- 1-метил-3-бутилимидазолий хлорид (99,3% мас.);
- *n*-бутилпиридиний хлорид (99,2% мас.);
- триметиламмоний хлорид (99,8% мас.).

Данные соли были предварительно высушены в вакуум-эксикаторе над пятиокисью фосфора. Технический безводный хлорид алюминия с содержанием основного вещества не менее 97,0 % мас. был очищен путем двойной возгонки в инертной среде (сухой азот) непосредственно перед синтезом.

В качестве растворителя для спектроскопических исследований использовали ацетонитрил марки ОСЧ, с содержанием основного вещества 99,99% мас. и содержанием воды 0,003% мас.

Ионные жидкости были синтезированы по известной методике [10].

Изомеризацию *n*-гексана проводили в реакторе, снабженном мешалкой, термометром, обратным холодильником и вводом для продувки инертным газом перед началом эксперимента. Реактор был присоединен к газовой бюретке для сбора газовых продуктов. Состав реакционной смеси контролировали путем отбора в ходе реакции и анализа их с помощью ГЖХ.

Процесс изомеризации *n*-гексана проводили при принятых нами ранее параметрах: скорость вращения – 1200 об./мин., температура – 30 °С время кон-

такта – 4 ч, объемное соотношение катализатора к субстрату 1–1 соответственно. Каталитическую активность синтезированных ИЖ в изомеризации *n*-гексана оценивали по их конверсии, селективности по разветвленным продуктам и выходу изомеризата.

Синтезированные ионные жидкости и ацетонитрил смешивали в объемном соотношении 1:3 в среде инертного газа. Спектры были сняты на ИК-Фурье спектрофотометре Bruker Tensor 27 с использованием кювет из КВг.

Индивидуальный углеводородный состав катализатора исследовали методом газо-адсорбционной хроматографии на хроматографе Хроматек Кристалл 5000.1 с капиллярной колонкой длиной 50 м заполненной скваланом. Газообразные продукты процесса анализировали на хроматографе ЛХМ-80 на насадочной колонке, заполненной фазой Полисорб-1.

### Обсуждение результатов

Были синтезированы ионные жидкости на основе имидазолина состава –  $[\text{BmIm}]-(x)[\text{AlCl}_4]$  с различной мольной долей ( $x$ )  $\text{AlCl}_3$ .

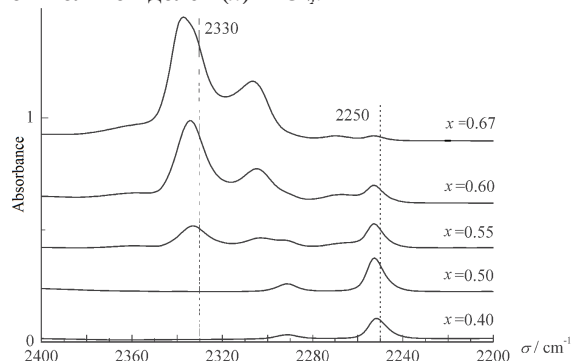


Рисунок 1. ИК – спектры ионных жидкостей с различным содержанием  $\text{AlCl}_3$  в ацетонитриле.

Характерная ИК – область спектров поглощения ацетонитрила в качестве индикатора находится в интервале от 2200  $\text{cm}^{-1}$  до 2400  $\text{cm}^{-1}$  (рисунок 1). По полученным спектрам видно, что в области 2330  $\text{cm}^{-1}$  с повышением содержания  $\text{AlCl}_3$  происходит увеличение пика поглощения, что связано со значительным усилением кислотных свойств [9]. Для ионной жидкости с мольной долей  $\text{AlCl}_3$  равной 0,67, максимальное увеличение интенсивности сигнала согласуется с известными данными [10].

Таблица 1. Основные полосы поглощения различных ионных жидкостей на основе  $[\text{BmIm}][\text{AlCl}_4]$  в ИК-области.

Мольная доля $\text{AlCl}_3$ в составе ИЖ, $x$	Доминирующие анионы в составе ИЖ	Поглощения, $\nu$ , ( $\text{cm}^{-1}$ )
0,40	$\text{AlCl}_4^-$ , $\text{Cl}^-$	2252, 2290
0,50	$\text{AlCl}_4^-$	2252, 2290
0,55	$\text{AlCl}_4^-$ , $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$	2252, 2302, 2330
0,60	$\text{AlCl}_4^-$ , $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$	2253, 2305, 2332
0,67	$\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$	2306, 2333

Для синтезированных образцов имеются характерные пики поглощения при частоте  $2330\text{ см}^{-1}$  ( $x=0,55$ ),  $2332\text{ см}^{-1}$  ( $x=0,60$ ),  $2333\text{ см}^{-1}$  ( $x=0,67$ ), что соответствует взаимодействию Льюисовских кислотных центров с ацетонитрилом (таблица 1). Для ионных жидкостей  $[\text{BMIm}](x)[\text{AlCl}_4]$  ( $x=0,4$  и  $x=0,5$ ) отсутствуют поглощения в данной области, что свидетельствует о наличии слабых Льюисовских взаимодействий [9].

В таблице 2 приведены выходы продуктов изомеризации н-гексана в зависимости от содержания  $\text{AlCl}_3$  в составе ионной жидкости  $\text{BMIm}-\text{AlCl}_4$ .

**Таблица 2.** Выходы продуктов изомеризации н-гексана на различных хлоралюминатных ИЖ отличающихся содержанием  $\text{AlCl}_3$

Компонентный состав катализатора, % мас.	Мольная доля $x(\text{AlCl}_3)$ в составе ИЖ				
	0,4	0,5	0,55	0,6	0,67
Изобутан	0	0,60	1,10	1,30	12,10
Бутан	0	0	0	0	0,15
Изопентан	0	0,40	0,50	0,70	10,60
н-пентан	0	0	0	0	0,30
Изогексаны	0	0,90	3,05	3,50	22,10
н-гексан	99,90	98,05	95,20	92,10	40,05
Изогептаны	0	0	0,10	0,15	6,10
н-гептан	0	0	0	0	0,10
Изооктаны	0	0	0,10	0,40	1,90
$\text{C}_9$ и выше	0	0	0	1,80	6,65

**Таблица 3.** Значения показателей процесса в зависимости от содержания  $\text{AlCl}_3$  в составе ионной жидкости  $[\text{BMIm}][\text{AlCl}_4]$ .

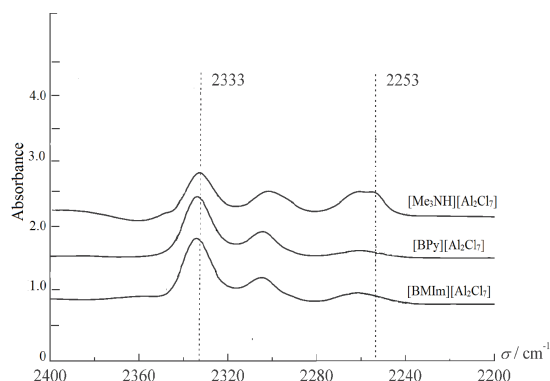
Показатели процесса, % мас.	Мольная доля $x(\text{AlCl}_3)$ в составе ИЖ				
	0,4	0,5	0,55	0,6	0,67
Конверсия	0	2	5,1	8	60
Селективность	0	65	74	82	78,9
Выход	0	1,3	3,7	6,5	47,3

Ионные жидкости  $[\text{BMIm}](x)[\text{AlCl}_4]$  с мольной долей  $\text{AlCl}_3$ , равной  $x=0,4$  и  $x=0,5$  не проявляют каталитической активности в реакции изомеризации, конверсия н-гексана составила 0-2% мас. (таблица 3).

Ионная жидкость состава  $[\text{BMIm}](x)[\text{AlCl}_4]$  с мольной долей  $\text{AlCl}_3$ , равной  $x=0,67$  проявила высокую активность в процессе изомеризации н-гексана; конверсия составила 60% мас., при селективности образования изокомпонентов – 78,9 % мас. соответственно.

Для ионной жидкости, с мольной долей хлорида алюминия  $x=0,67$ , характерно не только наличие сильных Льюисовских кислотных центров, что согласуется со спектроскопическими данными, но также суперкислотные свойства, что подтверждается данными анализов реакционной массы.

Далее было исследовано влияния природы органического катиона в составе ИЖ на кислотные и каталитические свойства систем. Нами синтезированы ионные жидкости состава  $[\text{BPy}][\text{AlCl}_4]$ ,  $[\text{Me}_3\text{NH}][\text{AlCl}_4]$ , с мольной долей ( $x$ )  $\text{AlCl}_3$  – 0,67.



**Рисунок 2.** ИК – спектры ионных жидкостей с различной природой катиона и содержанием  $\text{AlCl}_3$   $x=0,67$  в ацетонитриле.

ИК – спектры ионной жидкости содержащей пиридин, аналогичны содержащим имидазолин. Однако, значения волнового числа и интенсивности в области  $2333\text{ см}^{-1}$  пиридин – содержащей ионной жидкости больше, что, возможно, характеризует ее большую кислотность (рисунок 2). Триметиламин – содержащая ионная жидкость имеет два пика в области  $2253\text{ см}^{-1}$  (от  $2254$  до  $2260\text{ см}^{-1}$ ), что вероятнее всего характеризует Бренстедовскую кислотность [9].

**Таблица 4.** Основные полосы поглощения в ИК – области спектра различных ионных жидкостей на основе хлорида алюминия с мольной долей  $x(\text{AlCl}_3)=0,67$ .

Катионы в составе ИЖ	Поглощения, $\nu$ , ( $\text{см}^{-1}$ )
$\text{Me}_3\text{NH}^+$	2334,2302,2260,2255
$\text{BPy}^+$	2334,2304
$\text{BMIm}^+$	2333, 2306

Полученные данные свидетельствуют о том, что совпадение полос поглощения хлоралюминатных ионных жидкостей, различающихся строением катиона, обусловлено наличием в их составе эквивалентного количества хлорида алюминия (таблица 4).

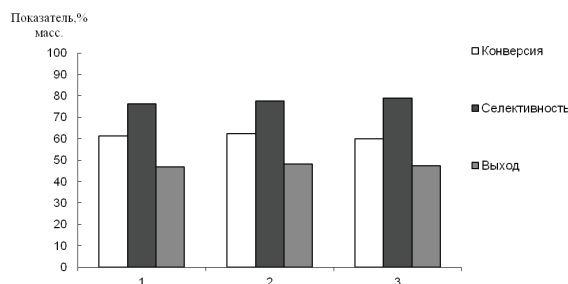
С целью сопоставления кислотных и каталитических свойств синтезированных образцов исследован процесс изомеризации н-гексана в среде ионных жидкостей с различными катионами в их составе.

В таблице 5 приведены выходы продуктов процесса изомеризации н-гексана в среде различных ионных жидкостей, различающихся катионом.

**Таблица 5.** Выходы продуктов реакции изомеризации n-гексана на различных ионных жидкостях.

Компонентный состав катализатора, % мас.	Синтезированные ионные жидкости		
	[Me <sub>3</sub> NH][Al <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub> ]	[BPy][Al <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub> ]	[BMIm][Al <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub> ]
Изобутан	14,4	13,3	12,10
Бутан	0,1	0	0,15
Изопентан	14,5	12,4	10,6
Пентан	0	0,7	0,3
Изогексаны	16,8	19,9	22,1
n-гексан	38,7	37,8	40
Изогептаны	5,7	6,4	6,1
n-гептан	0	0	0,1
Изооктаны	1,7	1,8	1,9
C <sub>9</sub> и выше	8,1	7,7	6,65

Данные анализа состава изомеризата, показывают, что активности испытанных ионных жидкостей равны, различия составляет порядка 1-2% мас (таблица 5). Однако, выход изогексанов для ионной жидкости [Me<sub>3</sub>NH][Al<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>] триметиламонийхлорид — хлорид алюминия, несколько ниже чем, у [BMIm][Al<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>].



**Рисунок 3.** Показатели каталитической активности различных ионных жидкостей в процессе изомеризации n-гексана отличающихся составом катиона: 1 – [Me<sub>3</sub>NH][Al<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>], 2 – [BMIm][Al<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>], 3 – [BPy][Al<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Мириманян А.А., Вихман А.Г., Мкртычев А.А. Промышленный опыт работы установок изомеризации пентан-гексановой фракции // Нефтепереработка и нефтехимия 2006. № 4. С.14-18.

2. Бурсиан Н.Р. Технология изомеризации парафиновых углеводородов. Л.: Химия, 1985. 189 с.

3. Ионные жидкости в каталитических процессах превращения олефинов и диенов / Насиров Ф.А. и др. // Нефтехимия. 2007. Т. 47, № 5. С. 31-38.

4. Кустов Л.М., Васина Т.В., Ксенофонтов В.А. Ионные жидкости как каталитические среды // Российский хим. журн. 2004. Т. 48, № 6. С. 13-37.

5. Weitkamp J., Traa Y. // Catalysis Today. 1999. V. 49. P. 193-199.

6. Gray J.L., Maciel G.E. // J. Am. Chem. Soc. 1981. V. 103, № 24. P. 7147-7153.

7. Hsiu S.I., Huang J.F. *Electrochimica Acta*. 2002. V. 47, № 3. P. 4367-4371.

8. Chauvin Y, Tiggelen F, Olivier H. J. *Chem. Soc. Dalton Trans.* 1993. P. 1009-1013.

9. Yang Y., Kou Y. // *Chem. Commun.* 2004. № 2. P. 226-229.

10. Zhang J., Huang C., Ren P., Pu M. // *Journal of Catalysis*. 2007. № 5. P. 261-268.

Ширияздов Р.Р., канд.техн.наук, преподаватель кафедры «Нефтехимия и химическая технология», ФГБОУ ВПО УГНТУ R.R. Shiriyazdanov, cand.tech.sci., lecturer of chair «Petrochemical and chemical technology», FSBEI USPTU

Давлетшин А.Р., канд.техн.наук, начальник отдела «Топлива» ГУП Институт нефтехимпереработки

A.R. Davletshin, cand.tech.sci., head of department «Fuels », SUE Institute of

*Petroleum refining and Petrochemistry of Bashkortostan Republic*

Ибрагимов А.А., аспирант кафедры «Нефтехимия и химическая технология», ФГБОУ ВПО УГНТУ

A.A. Ibragimov, postgraduate student of chair «Petrochemical and chemical technology», FSBEI USPTU

Рахимов М.Н., д-р.техн.наук, профессор, зав. кафедрой «Нефтехимия и химическая технология», ФГБОУ ВПО УГНТУ M.N. Rakhimov, dr.sci.tech., professor, head of chair «Petrochemical and chemical technology», FSBEI USPTU

Баулин О.А., канд.техн.наук, доцент кафедры «Технология нефти и газа», ФГБОУ ВПО УГНТУ

O.A. Baulin, cand.tech.sci., assistant professor of chair «Oil and gas technology», FSBEI USPTU

e-mail: petrol1988@list.ru