

# КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ПЕНТАНОВ И ГЕКСАНОВ

Куприянова А.В. Email: Kupriyanova635@scientifictext.ru

Куприянова Александра Владимировна – магистрант,  
кафедра систем автоматизации и управления техническими процессами,  
Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Казань

**Аннотация:** проведено исследование активности цеолитсодержащего катализатора  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$  и промышленного катализатора СИ-2, а также их совместного влияния на превращение *n*-гексана при их послойной загрузке в реактор. Показано, что в ходе превращения *n*-гексана на катализаторе  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$  преобладают реакция крекинга и разрыв молекулы *n*-гексана на две симметричные молекулы пропана (51,4% масс.). Сочетательная послойная загрузка висмутхромового цеолитного катализатора и платиноциркониевого катализатора СИ-2 изомеризации пентан-гексановой фракции нефти позволяет при высокой конверсии *n*-гексана достичь значительного содержания угле-водородов изо-строения (57%) в продуктах превращения при температуре 200<sup>0</sup>С.

**Ключевые слова:** цеолитсодержащие катализаторы, крекинг, СИ-2,  $\text{Cr} + \text{Bi}/\text{ZSM-5}$ , послойная загрузка, *n*-гексан.

## CATALYTIC ISOMERIZATION OF PENTANES AND HEXANES

Kupriyanova A.V.

Kupriyanova Alexandra Vladimirovna – Master,  
DEPARTMENT OF AUTOMATION AND CONTROL SYSTEMS OF TECHNICAL PROCESSES,  
KAZAN NATIONAL RESEARCH UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, KAZAN

**Abstract:** the activity of the zeolite-containing catalyst  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Bi}_2\text{O}_3 / \text{ZSM-5}$  and industrial catalyst SI-2 was studied, as well as their combined effect on *n*-hexane conversion by layer-by-layer loading into the reactor. The conversion of *n*-hexane to the catalyst  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Bi}_2\text{O}_3 / \text{ZSM-5}$  is dominated by the cracking reaction and rupture of the *n*-hexane molecule into two symmetric propane molecules (51.4% by weight). The combined stratified charge of the bismuth chromium zeolite catalyst and the platinum zirconium catalyst SI-2 of the isomerization of the pentane-hexane fraction of the oil makes it possible to achieve a high content of isogeny hydrocarbons (57%) in the transformation products at a temperature of 2000 ° C with high conversion of *n*-hexane.

**Keywords:** zeolite-containing catalysts, cracking, SI-2, Cr + Bi / ZSM-5, layerwise loading, *n*-hexane.

УДК 665.644.048.92/.97

В связи с ужесточением требований к качеству бензинового топлива, в частности к автомобильным бензинам возникает необходимость замещения большей доли ароматических соединений в их составе компонентами, в том числе продуктами процесса изомеризации пентанов и гексанов. В России действует технический регламент «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту» [1]. Данным техническим регламентом устанавливаются требования, согласно которым для бензинов экологического класса 5 вводятся ограничения по содержанию объемной доли ароматических (не более 35 об. %, в том числе бензола не более 1 об. %), олефиновых углеводородов (не более 18 об. %), массовой доли серы (не более 10 мг/кг) и кислорода (не более 2,7 мас. %) при ограниченном давлении насыщенных паров (в летний период – 35–80 кПа, в зимний период – 35–100 кПа). При этом с 2016 года после введения требований класса 5 исключается применение антидетонаторов, кроме кислородсодержащих соединений (спирты и эфиры). Следует также отметить, что в отличие от нормативов Евро, Российский технический регламент в настоящее время не регулирует октановое число производимых автобензинов, что допускает применение наряду с высокооктановыми марками АИ-95 и АИ-98 низкооктановых – АИ-80 и АИ-92 согласно текущему спросу на внутреннем рынке. Однако тенденция увеличения спроса определяет постепенный переход преимущественно к маркам АИ-95 и АИ-98 в ближайшие 10–15 лет.

Для достижения перспективных экологических требований, аналогичных Европе и США (реформулированный бензин), необходимо обеспечить октановое число не менее 95 (ИМ), при этом содержание ароматических углеводородов на уровне 25–30 об. %.

Исследования, направленные на создание эффективных многокомпонентных каталитических систем и выявление физико-химических особенностей гетерогенных реакций углеводородов, протекающих на их поверхности, с образованием изо-парафинов, ароматических углеводородов и алкилциклопарафинов с высоким октановым числом являются очень актуальными на сегодняшний день [2]. При этом передача разветвленных углеводородов из *n*-алканов становится в настоящее время одним из главных процессов

для производства высокооктановых бензинов [3].

Полный экспериментальный цикл проводился в несколько стадий: активация катализатора, процесс превращения н-гексана, анализ продуктов конверсии и регенерация катализатора после ведения процесса.

Промышленный катализатор среднетемпературной изомеризации СИ-2 является одним из наиболее эффективных современных катализаторов [7]. В качестве сырья используют гидроочищенные или прямогонные н-бутан, н-пентан или легкие бензиновые фракции, представляющие собой смесь парафиновых углеводородов С4-С6. Сырье смешивают с водородом или водород-содержащим газом, нагревают до температуры 170–270 оС и при давлении 0,8–3,5 МПа, мольном отношении H<sub>2</sub>: углеводороды (0,2–7):1 и объемной скорости 0,2–5,0 час<sup>-1</sup> подают в реактор, заполненный катализатором. Преимущества СИ-2 в устойчивости к проскокам азота, воды и серы, т.е. не требуется предварительная очистка сырья, низкая рабочая температура (от 120– 140°С), термодинамически благоприятная для высокой глубины изомеризации парафиновых углеводородов С5-С6, высокая производительность. Однако эффективность данного катализатора доказана только при проведении процесса в токе водорода [8].

Наличие в каталитической системе сернистого кобальта приводит к увеличению конверсии н-гексана на 20%, а суммарного выхода целевых изокомпонентов (изобутан, изопентан, изогексаны) на 25%. Наряду с увеличением селективности по изобутану и изопентану на <35% и 13% соответственно, селективность по изогексанам упала на 20%. Примечательно, что преобладающими продуктами реакции изомеризации являются изобутан и изопентан. Объясняется этот факт тем, что помимо реакции изомеризации одновременно проходят и реакции крекинга, при этом распад молекулы гексана происходит с отщеплением третичного карбкатиона.

Дальнейшее повышение температуры не приводит к увеличению выхода изомеров. Суммарный выход целевых изокомпонентов также не увеличился с увеличением температуры процесса, это соответствует основным термодинамическим закономерностям процесса изомеризации - повышение температуры влечет за собой увеличение выхода побочных продуктов. Присутствие добавки также не сказывается положительно на показателях процесса изомеризации при 100 °С. Оптимальной температурой, которой соответствуют самые высокие показатели процесса изомеризации чистого н-гексана, является 60°С.

Кроме того, изомеризации подвергают фракцию С5, поэтому было изучено влияние исследуемой каталитической системы на н-пентан. Результаты представлены в таблице 1.

Экспериментальные данные показали, что в присутствии ионной жидкости и сульфата кобальта происходит увеличение общей конверсии н-пентана, однако каталитическая система практически не влияет на суммарный выход изокомпонентов.

*Таблица 1. Структурный состав катализата процесса изомеризации н-пентана в среде ионной жидкости триэтиламин гидрохлорид - хлорид алюминия в зависимости от типа добавленной к ионной жидкости соли кобальта*

Состав катализата	Выход при 40°С, %, масс		Выход при 60°С, %, масс		Выход при 80°С, %, масс	
	ИЖ без сок-ра	ИЖ+ C0SO4	ИЖ без сок-ра	ИЖ+ C0SO4	ИЖ без сок-ра	ИЖ+ C0SO4
Пропан	0,02	0,02	0,02	0,03	0,07	0,01
Изобутан	16,33	24,23	20,99	27,00	27,76	20,21
н-Бутан	0,73	1,26	1,01	1,28	2,47	1,28
Изопентан	26,41	26,02	28,94	26,55	25,33	29,36
н-Пентан	29,96	21,65	21,08	16,54	18,57	12,16
2,2-диметилбутан	3,26	4,03	3,99	4,18	3,54	6,60
Циклопентан	3,12	2,54	2,67	2,63	2,34	2,97
2-метилпентан	7,12	6,11	7,24	6,99	6,49	8,03
3-метилпентан	3,28	3,23	3,42	3,41	3,34	3,78
н-Гексан	1,56	1,65	1,67	1,70	1,80	2,01
i-C7+	8,21	9,26	8,97	9,69	8,29	13,59

Поскольку в заводских условиях на установки изомеризации в большинстве случаев идут легкие бензиновые фракции, основными компонентами которых являются н-пентан и н-гексан, было исследовано влияние этой каталитической системы на изомеризацию смеси н-пентан - н-гексан (таблица 2).

*Таблица 2. Состав катализата изомеризации н-пентан - н-гексан в среде ионной жидкости триэтиламин гидрохлорид - хлорид алюминия и в сочетании сульфата кобальта в зависимости от температуры процесса*

Состав катализата	Исходная смесь	Выход при 40°C, % масс		Выход при 60°C, % масс		Выход при 80°C, % масс	
		ИЖ без сок-ра	ИЖ+ CO <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	ИЖ без сок-ра	ИЖ+ CO <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	ИЖ без сок-ра	ИЖ+ CO <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Пропан	-	0,02	0,03	0,03	0,03	0,08	1,28
Изобутан	-	20,82	21,02	22,48	22,43	24,88	20,02
н-Бутан	-	0,86	0,79	0,84	0,86	2,04	1,18
Изопентан	-	20,32	20,75	21,29	22,00	24,26	21,04
н-Пентан	47,66	18,73	17,42	16,26	13,99	13,24	17,96
2,2-диметилбутан	-	2,85	3,10	3,22	3,78	4,37	3,30
Циклопентан	-	2,42	2,80	2,80	2,88	2,75	2,53
2-метилпентан	-	7,23	7,24	7,57	7,75	7,66	7,66
3-метилпентан	-	3,70	3,69	3,80	3,79	3,93	3,18
н-Гексан	52,34	12,79	12,81	11,21	10,08	6,51	11,43
i-C7+	-	10,26	10,35	10,50	12,41	10,28	10,42

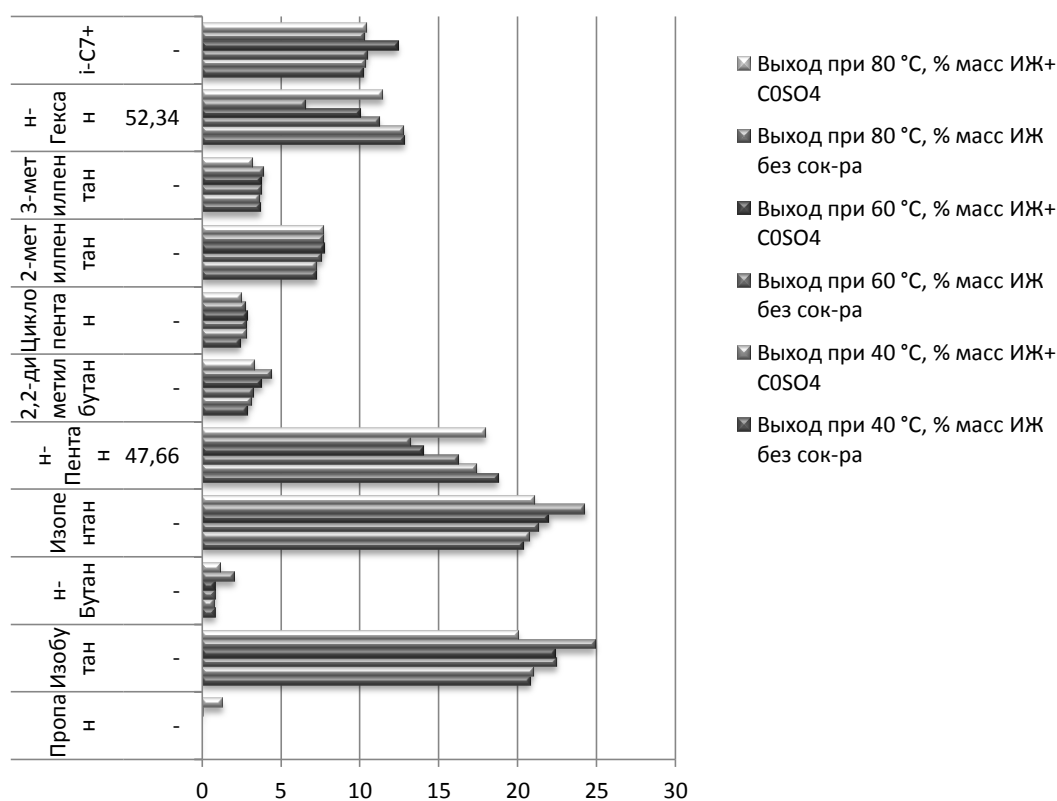


Рис. 1. Показатели результатов изомеризации н-пентан - н-гексан в среде ионной жидкости триэтиламин гидрохлорид - хлорид алюминия

Как и в случае изомеризации индивидуальных углеводородов вклад реакций крекинга н-алканов с образованием изобутана и изопентана близки. Другим конкурирующим процессом является реакция диспропорционирования, в результате которой образуются углеводороды с большим числом атомов, нежели чем исходный парафин в сырье.

Экспериментальные данные показали, что в присутствии ионной жидкости и сульфата кобальта происходит увеличение общей конверсии н-пентана, не влияющее на суммарный выход целевых изокомпонентов

Таким образом, представленные экспериментальные данные показывают, что ионная жидкость триэтиламин гидрохлорид - хлорид алюминия проявляет наибольшую каталитическую активность в присутствии сернистого кобальта.

#### Список литературы / References

1. Технический регламент Таможенного союза ТР ТС 013/2011. О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту.
2. *Игнатьев Н.В., Вельц-Бирман У., Вильнер Х.* Новые перспективные ионные жидкости // Росс, хим. Журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2008. Т. LII. № 2. С. 80-91.
3. *Кустов Л.М.* Ионные жидкости как каталитические среды / Кустов Л.М., Васина Т.В., Ксенофонов В.А. // Российский химический журнал, 2004. Т. XLVIII. № 6. С. 27.
4. *Кустов Л.М.* Ионные жидкости - прорыв в новое измерение? // Химия и жизнь, 2007. № 11. С. 36-41
5. *Смоликов М.Д.* Исследование изомеризации n-гексана на Pt/SO<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторах. Влияние состояния Pt на каталитические и адсорбционные свойства / М.Д. Смоликов, К.В. Казанцев, Е.В. Затолокина, Д.И. Кирьянов, Е.А. Паукштис, А.С. Белый // Кинетика и Катализ, 2010. Т. 51. № 4. С. 608–618.
6. *Шакун А.Н.* Способ изомеризации легких бензиновых фракций, содержащих C7–C8 парафиновые углеводороды / А.Н. Шакун, М.Л. Федорова // Патент РФ. Приоритет от 20.07.2009. № 2408659.
7. *Ясакова Е.А.* Тенденции развития процесса изомеризации в России и за рубежом / Е.А. Ясакова, А.В. Ситдикова, А.Ф. Ахметов // Электронный научный журнал Нефтегазовое дело, 2010. № 1. С. 24–42.