

УДК 66.095.21.097:665.656.2

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ ВОДЫ НА РЕАКЦИЮ ИЗОМЕРИЗАЦИИ *n*-ГЕКСАНА, КАТАЛИЗИРУЕМУЮ СУПЕРКИСЛОТНОЙ ИОННОЙ ЖИДКОСТЬЮ

А.А. Ибрагимов, М.Н. Рахимов

Уфимский государственный нефтяной технический университет

E-mail: petrol1988@list.ru

*Изучено влияние воды на закономерности образования изокомпонентов в реакции изомеризации *n*-гексана на хлоралюминатной ионной жидкости. Установлено, что при определенной концентрации вода интенсифицирует изомеризацию *n*-гексана преимущественно за счет протекания побочных реакций крекинга.*

Ключевые слова:

Изомеризация, яд, влага, ионная жидкость, *n*-гексан.

Key words:

Isomerization, poison, water, ionic liquid, *n*-hexane.

Разработка и усовершенствование промышленных процессов как в нефтехимическом синтезе, так и в химии высокомолекулярных соединений связана с подбором новых, более эффективных катализаторов, реакционных сред и растворителей.

Одним из активно развиваемых в последние годы подходов к решению существующих экологических и экономических проблем является разработка процессов с использованием ионных жидкостей в качестве катализаторов и реакционных сред. Данный класс соединений представляет особый интерес в качестве катализаторов во многих процессах переработки углеводородного сырья [1, 2].

Ионные жидкости (ИЖ) – жидкофазные расплавы солей при температуре ниже 100 °С, состоящие из гетероорганического катиона и неорганического аниона. Преимущество использования данных соединений заключается в уникальной способности сочетать свойства как растворителей, так и катализаторов. Они позволяют получать более высокий выход целевых продуктов, снижать количество отходов и вредных выбросов за счет более полной регенерации и возврата их в технологический процесс. Необходимо отметить, что в настоящее время практически отсутствуют значительные производства ионных жидкостей [3].

Кислотные ионные жидкости на основе хлоридов металлов в настоящее время рассматриваются как альтернатива традиционным гетерогенным и гомогенным катализаторам, в частности $AlCl_3$ и другим агрессивным катализаторам Фриделя–Крафтса. Наиболее перспективным является использование хлоралюминатных ионных жидкостей в качестве катализаторов для некоторых процессов нефтехимического и органического синтеза. Хлоралюминатные ионные жидкости зарекомендовали себя как эффективные компоненты каталитических систем в промышленном процессе олигомеризации бутенов (процесс Difasol), за счет чего были улучшены экологические и экономические показатели. Перспективные работы ведутся в направлении алкилирования изобутана бутенами с применением ионных жидкостей, обладающих свойствами суперкислот [4].

Исследователями показано [5, 6], что в присутствии ионных жидкостей на основе хлорида алюминия в мягких условиях протекает реакция изомеризации *n*-алканов. Конверсия алканов достигает 50...60 % при селективности образования изокомпонентов 95 %. Использование хлоралюминатных ионных жидкостей, обладающих суперкислотными свойствами, в качестве катализаторов изомеризации *n*-алканов имеет ряд преимуществ:

- процесс протекает в мягких условиях, что с термодинамической точки зрения оказывает положительный эффект на выход и селективность образования более разветвленных алканов;
- алканы нерастворимы в ионных жидкостях, что упрощает процесс разделения изомеризата и катализатора, отделение катализатора происходит декантацией, что не требует нагрева и приводит к экономии энергии и снижению потерь катализатора по причине отсутствия термического разложения [1].

В то же время для определения возможности использования ионных жидкостей в процессе изомеризации пентан-гексановых фракций необходимо проведение исследований влияния различных ядов, содержащихся в промышленных фракциях, на стабильность данных систем. В связи с чем целью данной работы является изучение влияния влаги на показатели процесса изомеризации *n*-гексана в среде хлоралюминатной ионной жидкости.

В качестве сырья использовали *n*-гексан с содержанием основного вещества не менее 99,5 мас. %. Очищенную воду брали из дистиллятора непосредственно перед экспериментом. В качестве компонентов каталитической системы использовали твердые соли: 1-метил-3-бутилимидазолиний хлорид и хлорид алюминия.

После дополнительной осушки на оксиде алюминия и очистки от следов сернистых и ароматических углеводородов на цеолитах NaX *n*-гексан перегоняли в инертной среде над металлическим натрием. Остаточное содержание влаги составляет 0,2...0,5 ppm. Твердую соль, 1-метил-3-бутилимидазолиний хлорид с содержанием основного веще-

ства 99,3 мас. %, подвергали азеотропной сушке с н-гептаном до содержания воды не более 0,05 мас. %. Безводный хлорид алюминия с содержанием основного вещества не менее 97 мас. % был очищен путем двойной возгонки в инертной среде (сухой азот) непосредственно перед синтезом.

Ионная жидкость состава $[\text{BMI}_m][\text{AlCl}_4]$ была синтезирована по методике, разработанной нами ранее [7].

Изомеризацию н-гексана проводили в реакторе, снабженном механической мешалкой, термометром, обратным холодильником, соединенным с отводом, конец которого был помещен в охлажденный сосуд с н-гептаном для улавливания образующихся в ходе реакции газов, и вводом для инертного газа с целью продувки системы перед началом эксперимента.

Оценку показателей каталитической активности ИЖ в процессе изомеризации н-гексана проводили путем расчета конверсии (X , мас. %), селективности образования жидких изокомпонентов (S_{i-C_5+} , мас. %) и выходу изомеризата (B , мас. %). В ходе исследований также были определены показатель селективности образования изогексанов (S_{i-C_6} , мас. %), показатель селективности образования дизамещенных гексанов ($S_{2,2/2,3-\text{бутанов}/i-C_6}$, мас. %).

Анализ углеводородного состава полученных продуктов проводили газохроматографическим способом. Катализат анализировали на хроматографе Хроматэк Кристалл 5000.1 с капиллярной колонкой длиной 50 м и внутренним диаметром 0,25 мм, в качестве разделяющей фазы использовался сквалан. Идентификация компонентов анализируемой смеси проводилась сравнением времени удерживания с эталонными индивидуальными веществами.

Для получения модельного сырья в н-гексан микрошприцем вводили необходимое количество воды. Количество добавки варьировалось в интервале 0...2 мас. %. Исследования проводились при установленных нами ранее технологических параметрах: температура 30 °С, давление 1 атм., соотношение катализатора к субстрату 1:1 [8].

В табл. 1 приведен состав катализата и показатели процесса изомеризации н-гексана в среде полученной хлоралюминатной ионной жидкости в зависимости от содержания воды.

Полученные экспериментальные данные показывают, что при концентрации воды в н-гексане менее 100 ppm состав реакционной смеси практически не изменяется. При времени контакта 4 ч содержание изомеров гексана в составе катализата составляет 21...22 мас. %, сумма продуктов крекинга (изобутана и изопентана) – 22...23 мас. %, сумма высокомолекулярных продуктов (C_{7+}) – 14...15 мас. %. Дальнейшее увеличение содержания воды в сырье процесса выше 100 ppm способствует увеличению глубины изомеризации; количество изобутана и изопентана в составе изомеризата увеличивается в 1,5 раза, аналогично повышается выход высокомолекулярных продуктов C_{7+} (табл. 1). В табл. 2 приведен компонентный состав изомеризата в зависимости от со-

держания воды в сырье при времени контакта 4 ч. Из табл. 2 видно, что содержание изомеров гексана в катализате практически не зависит от содержания воды, что полностью подтверждается данными анализов реакционной массы. Закономерности образования изомеров гексана согласуются с литературными данными [9]. Так, наиболее высокое содержание в составе катализата 2-метилпентана и 2,2-диметилбутана. Необходимо отметить, что состав изомеров гексана отличается от равновесного [10].

Таблица 1. Компонентный состав катализата процесса изомеризации н-гексана в среде ионной жидкости в зависимости от содержания воды

| Содержание воды в сырье, ppm | Время, ч | Компонентный состав катализата, мас. % | | | | |
|------------------------------|----------|--|------------------------------------|------------------|------------------|--------------------------------------|
| | | i-C ₄ /н-C ₄ | i-C ₅ /н-C ₅ | н-C ₆ | i-C ₆ | i-C ₇₊ /н-C ₇₊ |
| 0,5 | 1 | 2,8/- | 2,4/- | 80,0 | 14,0 | 0,8/- |
| | 2 | 4,1/- | 3,9/0,1 | 72,2 | 17,0 | 2,5/0,2 |
| | 3 | 5,0/0,3 | 4,6/0,2 | 66,0 | 20,3 | 3,3/0,4 |
| | 4 | 11,4/0,7 | 9,1/0,8 | 41,2 | 22,5 | 13,3/1,0 |
| 1 | 1 | 3/- | 2/- | 81,0 | 13,0 | 0,9/0,1 |
| | 2 | 4,1/0,1 | 3,9/- | 72,0 | 17,0 | 2,5/0,3 |
| | 3 | 5,7/0,4 | 5,2/0,3 | 64,0 | 21,0 | 2,9/0,5 |
| | 4 | 10,8/0,9 | 9,2/0,7 | 42,0 | 23,0 | 12,2/1,2 |
| 10 | 1 | 3,6/- | 3,2/- | 79,0 | 13,0 | 1,1/0,1 |
| | 2 | 3,8/0,2 | 4,4/0,1 | 72,0 | 16,8 | 2,2/0,4 |
| | 3 | 6,0/0,3 | 4,9/0,5 | 63,0 | 22,0 | 2,9/0,4 |
| | 4 | 11,0/1,0 | 9,0/0,7 | 41,5 | 22,0 | 13,6/1,1 |
| 100 | 1 | 3,7/- | 3,1/- | 78,0 | 13,3 | 1,6/0,2 |
| | 2 | 4,1/0,3 | 4,8/0,2 | 71,0 | 16,0 | 3,3/0,2 |
| | 3 | 5,9/0,4 | 5,8/0,3 | 63,7 | 20,1 | 3,3/0,5 |
| | 4 | 14,1/1,0 | 12,1/1,0 | 34,5 | 22,4 | 13,6/1,3 |
| 1000 | 1 | 4,4/- | 4,8/- | 73,6 | 13,7 | 3,2/0,3 |
| | 2 | 5,4/0,4 | 5,6/0,3 | 65,5 | 17,8 | 4,1/0,6 |
| | 3 | 9,0/0,6 | 7,8/0,6 | 55,0 | 21,7 | 5,0/0,5 |
| | 4 | 15,4/1,3 | 12,9/1,1 | 27,3 | 26,0 | 14,8/1,6 |
| 10000 | 1 | 5,1/0,1 | 5,9/0,1 | 71,0 | 14,5 | 3,0/0,2 |
| | 2 | 6,8/0,4 | 6,3/0,2 | 62,5 | 18,1 | 5,2/0,6 |
| | 3 | 12,5/0,7 | 10,9/0,4 | 43,3 | 22,7 | 8,5/1,0 |
| | 4 | 18,1/0,9 | 16,9/0,7 | 16,5 | 27,0 | 18,4/1,4 |
| 20000 | 1 | 5,6/0,1 | 5,8/0,1 | 71,0 | 14,1 | 3,0/0,4 |
| | 2 | 7,2/0,3 | 6,2/0,4 | 61,0 | 18,4 | 5,9/0,5 |
| | 3 | 12,3/0,6 | 12,6/0,5 | 42,5 | 21,9 | 8,7/0,9 |
| | 4 | 19,6/1,0 | 18,1/0,9 | 14,0 | 27,5 | 17,8/1,1 |

Таблица 2. Компонентный состав изомеризата в зависимости от содержания воды в сырье при времени контакта 4 ч

| Компонентный состав, мас. % | Содержание воды в сырье, ppm | | | | | | |
|-----------------------------|------------------------------|------|------|------|-------|--------|--------|
| | 0,5 | 1 | 10 | 100 | 1000 | 10 000 | 20 000 |
| изобутан | 11,4 | 10,8 | 11,0 | 14,1 | 15,40 | 18,1 | 19,6 |
| н-бутан | 0,7 | 0,9 | 1,0 | 1,0 | 1,3 | 0,9 | 1,0 |
| изопентан | 9,1 | 9,2 | 9,0 | 12,1 | 12,9 | 16,9 | 18,1 |
| н-пентан | 0,8 | 0,7 | 0,7 | 1,0 | 1,1 | 0,7 | 0,9 |
| 2-метилпентан | 11,0 | 10,9 | 10,9 | 10,1 | 12,1 | 13,5 | 13,5 |
| 3-метилпентан | 4,8 | 4,7 | 4,7 | 4,6 | 4,7 | 4,6 | 4,5 |
| 2,2-диметилбутан | 3,7 | 3,8 | 3,8 | 4,6 | 5,9 | 6,0 | 6,5 |
| 2,3-диметилбутан | 2,6 | 2,6 | 2,6 | 2,7 | 2,9 | 2,9 | 3,0 |
| н-гексан | 41,2 | 42,0 | 41,5 | 34,5 | 27,3 | 16,5 | 14,0 |
| $\Sigma i-C_{7+}$ | 13,3 | 12,2 | 13,6 | 13,6 | 14,8 | 18,4 | 17,8 |
| $\Sigma н-C_{7+}$ | 1,0 | 1,2 | 1,1 | 1,3 | 1,6 | 1,4 | 1,1 |

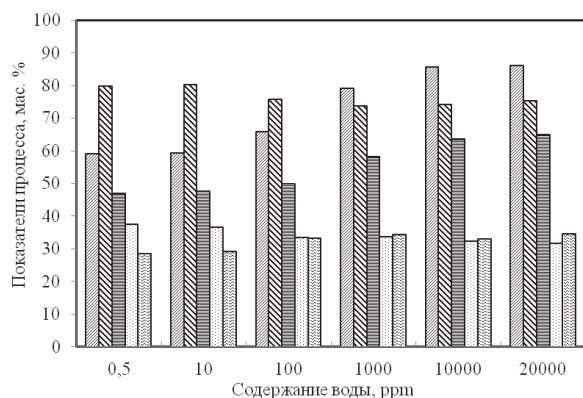


Рисунок. Зависимость показателей процесса изомеризации *n*-гексана от содержания воды в сырье: – конверсия; – селективность образования компонентов C_{5+} ; – выход изомеризата; – селективность образования изогексанов ($i-C_6$); – селективность образования дизамещенных гексанов ($2,2,2,3$ -диметилбутанов/ $i-C_6$)

Увеличение глубины изомеризации при содержании воды более 100 ppm в сырье, вероятнее всего, происходит в связи с частичным разложением ионной жидкости на гидроксохлорид алюминия и хлороводород, вследствие чего в реакционной среде образуются дополнительные протоны водорода, которые, как известно, усиливают суперкислотные свойства ионных жидкостей на основе хлорида алюминия [5]. Отметим, что выше определенной концентрации воды выход продуктов изомеризации практически не изменяется. При концентрации влаги в сырье 1...2 мас. % наблюдаются практически равные выходы продуктов процесса изомеризации *n*-гексана в присутствии хлоралюминатной ионной жидкости состава ($BMIm-Al_2Cl_7$).

Полученные результаты показывают, что интенсификация процесса изомеризации *n*-гексана

происходит в основном за счет протекания побочных реакций крекинга и диспропорционирования.

На рисунке представлен график зависимости показателей процесса изомеризации *n*-гексана от содержания воды в сырье.

При концентрации воды в интервале от 0,1 до 10,0 ppm в сырье процесса изомеризации конверсия выход изомеризата и селективность образования жидких изокомпонентов имеют практически равные значения. При концентрации воды 100 ppm конверсия и выход изомеризата повышаются на 7 и 4 мас. % соответственно. Дальнейшее увеличение содержания воды в сырье до 1 мас. % интенсифицирует процесс изомеризации; конверсия составляет 86 мас. %, выход изомеризата – 56 мас. %. Селективность образования жидких изокомпонентов и селективность образования изогексанов понижаются на 12 и 8 мас. % при повышении содержания воды в сырье до 2 мас. %, что связано со значительным содержанием в составе изомеризата продуктов крекинга и диспропорционирования. Важно отметить, что реализованные в промышленности методы подготовки сырья, необходимые для современных низкотемпературных катализаторов изомеризации на основе хлорированной окиси алюминия, могут быть успешно применены и в случае использования в качестве каталитических систем, хлоралюминатных ионных жидкостей. Использование адсорбционных колонн, заполненных цеолитами, для осушки сырья в составе действующих установок изомеризации позволяет значительно уменьшать количество влаги в сырье до 0,5...10,0 ppm.

Результаты полученных экспериментальных данных показывают, что содержание в промышленных фракциях легких алканов влаги в пределах 10...50 ppm не оказывает влияния на показатели процесса изомеризации и, вероятнее всего, не приводит к химическому разложению каталитического комплекса на основе хлоралюминатных ионных жидкостей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Насиров Ф.А., Новрузова Ф.М., Асланбейли А.М., Азизов А.Г. Ионные жидкости в каталитических превращениях олефинов и диенов // Нефтехимия. – 2007. – Т. 47. – № 5. – С. 31–38.
- Olivier-Bourbigou H., Magna L. Ionic liquid: perspectives for organic and catalytic reactions // J. Mol. Catal. – 2002. – V. 49. – P. 182–183.
- Hommelot M. Recycling of ionic liquid catalyst: WO № 075224 A3. 03.05.10.
- Yoo K., Namboodiri V.V., Varma R.S. Ionic liquid-catalyzed alkylation of isobutane with 2-butene // J. Catal. – 2004. – V. 222. – P. 511–514.
- Zhang R., Meng X.H., Liu Z.C., et al. Isomerization *n*-pentane catalyzed by acidic chloroaluminate ionic liquids // Ind. Eng. Chem. Res. – 2008. – V. 47. – № 21. – P. 8205–8210.
- 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.
- Ибрагимов А.А., Шириязданов Р.Р., Рахимов М.Н., Давлетшин А.Р., Баулин О.А. Зависимости между кислотными и каталитическими свойствами ионных жидкостей в реакции изомеризации *n*-гексана // Нефтегазовое дело. – 2012. – № 2. – С. 103–107.
- Ибрагимов А.А., Шириязданов Р.Р., Рахимов М.Н., Давлетшин А.Р. Анализ технологических параметров процесса изомеризации легких алканов на ионных жидкостях // Теоретические основы химической технологии. – 2013. – Т. 47 – № 1. – С. 75–79.
- Бурсиан Н.Р. Технология изомеризации парафиновых углеводородов. – Л.: Химия, 1985. – 192 с.
- Жоров Ю.М. Изомеризация углеводородов. Химия и технология. – М.: Химия, 1983. – 304 с.

Поступила 15.01.2013 г.