

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 $[BMIm][AlCl_4]$ 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 выходе изомеризата (B , мас. %). В ходе исследований также были определены показатель селективности образования изогексанов (S_{i-C_6} , мас. %), показатель селективности образования дизамещенных гексанов ($S_{2,2/2,3-бутанов/i-C_6}$, 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

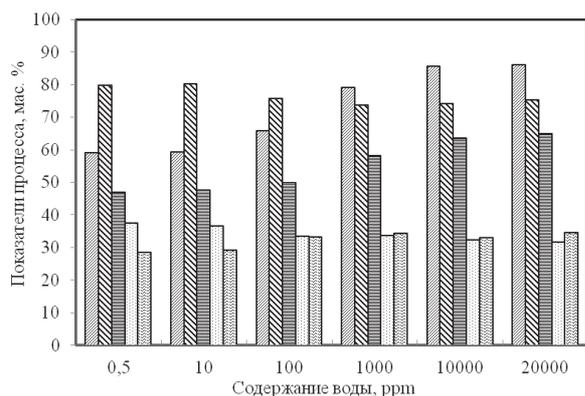


Рисунок. Зависимость показателей процесса изомеризации *n*-гексана от содержания воды в сырье: – конверсия; – селективность образования изокомпонентов C₅₊; – выход изомеризата; – селективность образования изогексанов (*i*-C₆); – селективность образования дизамещенных гексанов (2,2/2,3-диметилбутанов/*i*-C₆)

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–Al₂Cl₇).

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

1. 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.
2. Olivier-Bourbigou H., Magna L. Ionic liquid: perspectives for organic and catalytic reactions // J. Mol. Catal. – 2002. – V. 49. – P. 182–183.
3. Hommeloft M. Recycling of ionic liquid catalyst: WO № 075224 A3. 03.05.10.
4. 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.
5. 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.
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. 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.
8. 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.
9. Бурсиан Н.Р. Технология изомеризации парафиновых углеводородов. – Л.: Химия, 1985. – 192 с.
10. Жоров Ю.М. Изомеризация углеводородов. Химия и технология. – М.: Химия, 1983. – 304 с.

Поступила 15.01.2013 г.