УДК 54.057

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПРОЦЕССА ИЗОМЕРИЗАЦИИ Н-ПЕНТАНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

INVESTIGATION OF THE N-PENTANE ISOMERIZATION PROCESS REGULARITIES ON VARIOUS CATALYTIC SYSTEMS

Н.В. Якупов, А.Р. Давлетшин, Ю.А. Хамзин, А.Т. Гильмутдинов

Уфимский государственный нефтяной технический университет, г. Уфа, Российская Федерация

Nail V. Yakupov, Artur R. Davletshin, Yunir A. Khamzin,
Amir T. Gilmutdinov

Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Russian Federation

e-mail: nail.rahhhh@gmail.com

Аннотация. Приведены результаты исследований процессов низко-, средне- и высокотемпературной изомеризации пентановой фракции с содержанием серы 3 ррт. Установлены основные закономерности процессов, а также оптимальные параметры, обеспечивающие максимальный выход изопентанов.

С целью установления динамики дезактивации цеолитсодержащего катализатора проведены исследования с использованием высокосернистой пентановой фракции с содержанием серы 117 ррт, способность инициировать реакции гидрообессеривания, при стабильной изомеризующей функции, позволило снизить содержание серы в продукте до 3 ррт.



Abstract. The results of studies of the processes of low-, medium - and high-temperature isomerization of the pentane fraction with a sulfur content of 3 ppm are presented. The main regularities of the processes are established, as well as the optimal parameters that ensure the maximum yield of isopentanes.

In order to establish the dynamics of deactivation of the zeolite-containing catalyst, studies were conducted using a high-sulfur pentane fraction with a sulfur content of 117 ppm, the ability to initiate hydrodesulfurization reactions, with a stable isomerizing function, allowed to reduce the sulfur content in the product to 3 ppm.

Ключевые слова: изомеризация; катализатор; пентановая фракция; содержание серы; устойчивость к сернистым соединениям; изомеризат; конверсия; селективность

Keywords: isomerization; catalyst; pentane fraction; sulfur content; sulfur resistance; isomerate; conversion; selectivity

Введение

Целевым назначением процесса каталитической изомеризации является получение экологически чистых высокооктановых компонентов автобензинов или сырья нефтехимии, прежде всего, изопентана, который необходим для синтеза изопренового каучука.

Скелетная изомеризация углеводородов протекает без значительного изменения объема, с небольшим выделением тепла (2–20 КДж/моль). Поэтому в смеси «алканы – изоалканы» на термодинамическое равновесие влияет только температура процесса.

С повышением температуры интенсивность реакции изомеризации возрастает, но до определенного предела, когда начинают преобладать реакции гидрокрекинга с образованием легких углеводородов. Гидрокрекинг сопровождается увеличением расхода водорода; в продуктах



реакции содержатся преимущественно компоненты нормального строения [1].

Более низкие температуры благоприятствуют образованию углеводородов изостроения, которые имеют более высокие октановые числа.

В процессах низкотемпературной изомеризации в настоящее время в промышленности распространенно применяют бифункциональные алюмоплатиновые катализаторы, промотированные хлором при относительно невысоких температурах 100–200 °C. В качестве носителя используются хлорированный оксид алюминия у-Al₂-O₃ с содержанием 5-7 % масс. хлора. Такие катализаторы обладают высокой активностью и избирательностью при изомеризации н-алканов. Они не коррозируют нечувствительны аппаратуру И К присутствию ароматических углеводородов, поскольку углеводороды ЭТИ подвергаются каталитическому гидрированию с образованием гомологов циклогексана, которые в свою очередь изомеризуются [2].

В последние годы получают распространение новые типы активных кислотных катализаторов изомеризации н-алканов на основе оксида циркония, модифицированного анионами SO_4^{2-} (а также анионами W O_4^{2-} и MO_4^{2-}). Такие катализаторы эффективны при температурах 120-220 °C. Особое место занимают системы SO_4^{2-} / ZrO_2 , промотированные катионами Fe^{+3} , Mn^{2+} , Ni^{2+} и поливалентными катионами некоторых других металлов [3].

Цеолитные катализаторы являются наиболее прогрессивными катализаторами изомеризации н-алканов и пентан-гексановых фракций.

В присутствии Рt-цеолитных катализаторов (0,5-1,0 % Pt) изомеризация н-парафинов протекает при 220–280 °C, то есть при более низких температурах, чем в случае использования катализатора $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-F}$ [4].



В большинстве случаев такие катализаторы не требуют глубокой осушки и очистки сырья, менее подвержены дезактивации, сравнительно легко регенерируются в реакторе установки [5]. Содержание воды в сырье допускается до $100 \cdot 10^{-6}$ % масс. Срок службы катализаторов достигает 10 лет с межрегенерационным периодом 2–3 года.

Высокотемпературные бифункциональные катализаторы изомеризации H-алканов c использованием B качестве носителя оксида алюминия могут быть получены путем нанесения металлов VIII группы (Pt, Pd, Ni, Rh, Ir, Os, Ru), а также биметаллических сплавов (Pt + Pd, Pt + Re, Pd + Rh, Ni + Pd, Pt + Ni).

На изомеризующую активность и селективность катализаторов большое влияние оказывает природа металла. Благородные металлы можно расположить в следующей ряд по убыванию активности и селективности катализатора:

$$Pt > Pd > Ir > Rh > Ru$$
.

Для получения селективного высокотемпературного катализатора изомеризации н-алканов обычно в состав оксида алюминия вводят фтор (до 5 % масс.).

При нанесении на аморфном алюмосиликате дегидрирующеегидрирующего компонента (Pt, Pd, Ni) его изомеризующая активность заметно возрастает. По активности и селективности катализаторы этого типа уступают катализаторам на основе цеолитов и галогенированного оксида алюминия.

Отложение кокса на поверхности катализатора и отравление сернистыми соединениями являются существенными факторами от которых зависит активность катализаторов в ходе их эксплуатации [6].

Действие сернистых соединений нарушает механизм катализа, из-за чего долгая эксплуатация таких катализаторов на высокосернистом сырье невозможна.



Целью данной работы является изучение селективности превращения нпентана на циркониевом, цеолитсодержащем и алюмоплатиновом катализаторах процесса изомеризации, при различных температурах и сравнения полученных результатов.

Экспериментальная часть

Исследованы три вида катализатора изомеризации:

- катализатор типа Pt/ZrO_2-SO_4 катализатор низкотемпературной изомеризации, сульфатированный оксид циркония, модифицированный добавкой оксида алюминия;
- катализатор типа Pt/HMor катализатор среднетемпературной изомеризации, представляющий собой платину, нанесенную на морденит алюмоокисный носитель. Активным компонентом катализатора служит синтетический цеолит морденит в водородной форме;
- катализатор типа Pt/γ - Al_2O_3 -F катализатор высокотемпературной изомеризации, представляющий собой платину, нанесенную на фторированный оксид алюминия.

Физико-химические свойства катализаторов приведены в таблице 1.

Таблица 1. Физико-химические свойства катализаторов низко-, среднеи высокотемпературной изомеризации

Показатель	Цирконие- вый	Цеолит- содержащий	Алюмо- платиновый
Содержание платины, %	0,28-0,3	0,27	0,5
Содержание оксида циркония, %	75–82	_	_
Содержание сульфат-иона, %	10–14	_	_
Содержание фтора, %	_	_	3,5
Содержание оксида натрия, %	0,03	_	0,025
Содержание оксида алюминия, %	12–18	30	95–96
Содержание морденита, %	_	69–70	_
Содержание железа, %	0,03	_	_
Диаметр экструдатов, мм	$2,8 \pm 0,2$	$1,6 \pm 0,2$	$2,8 \pm 0,2$
Насыпная плотность, кг/мм ³	1300 ± 20	650 ± 30	800 ± 40



В качестве сырья для проведения процесса изомеризации на циркониевом, цеолитсодержащем и алюмоплатиновом катализаторах использовалась низкосернистая фракция н-пентана (таблица 2).

На цеолитсодержащем катализаторе также проведены дополнительные испытания с использованием высокосернистого сырья (таблица 3).

Эксперименты проводились на лабораторной установке (рисунок 1), предназначенной для исследования процессов, протекающих в условиях повышенного давления в проточном режиме, при максимальном давлении 10 МПа и максимальной температуре 700 °C.

Таблица 2. Характеристика низкосернистой фракции н-пентана

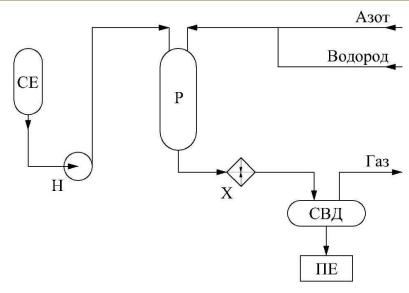
Компонент	Значение, % масс.
Н-пентан	94,69
Изопентан	5,31
Доля сернистых соединений	0,00033
Итого	100,00

Таблица 3. Характеристика высокосернистой фракции н-пентана процесса среднетемпературной изомеризации

Компонент	Значение, % масс.
Н-пентан	99,71
Изопентан	0,28
Доля сернистых соединений	0,01
Итого	100,00

Основным технологическим узлом установки является реактор с печью. Особенности конструкций применяемых реакторов обусловлены параметрами процесса, свойствами сред, характером протекания реакции, методикой ее исследования.





СЕ – сырьевая емкость; Н – насос;

Р – реактор; Х – холодильник;

СВД – сепаратор высокого давления;

ПЕ – приемная емкость

Рисунок 1. Схема лабораторной установки

На данной установке смонтирован специальный реактор проточного типа, позволяющий работать в условиях повышенных давлений.

Образцы катализата анализировались методом газожидкостной хроматографии на приборе Хроматэк Кристалл 5000.1.

Анализ содержания серы проводился методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии на приборе RX-60SH.

Для процесса низкотемпературной изомеризации с использованием циркониевого катализатора были приняты следующие параметры: интервал температур процесса варьировался в диапазоне 150–190 °C с шагом в 10 °C. Давление 2,5 МПа, объемная скорость подачи сырья 1,5 ч⁻¹ и мольное соотношение водород : сырье, равное 2 : 1, оставались неизменными параметрами.

Для процесса среднетемпературной изомеризации на цеолитсодержащем катализаторе диапазон температур составлял 240-280 °C с шагом 10 °C. Давление 2 МПа, объемная скорость подачи сырья 1,5 ч $^{-1}$ и мольное соотношение водород : сырье, равное 1,5 : 1,0, оставались неизменными параметрами.



В процессе высокотемпературной изомеризации с использованием алюмоплатинового катализатора температура процесса достигала 420–460 °C с шагом 10 °C. Давление 3,0 МПа, объемная скорость подачи сырья 1,5 ч⁻¹ и мольное соотношение водород : сырье, равное 2 : 1, оставались неизменными параметрами.

Завершение испытания на том или ином катализаторе определялось по снижению активности катализатора.

Обсуждение результатов

С ростом температуры процесса содержание изопентана в продукте увеличивается, однако для процесса низкотемпературной изомеризации с использованием циркониевого катализатора данное увеличение происходит в диапазоне температур от 150 °C до 180 °C и достигает максимального значения 65,65 % масс. при температуре 180 °C (рисунки 2 и 3).

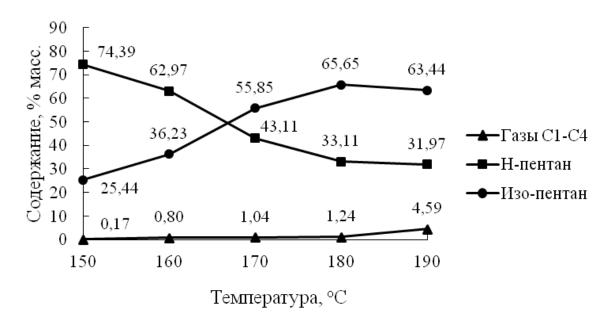


Рисунок 2. Зависимость содержания углеводородов от температуры процесса на циркониевом катализаторе



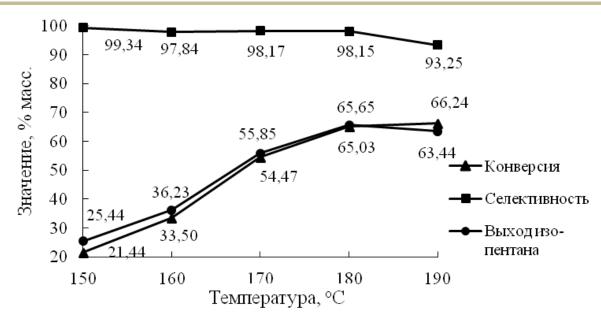


Рисунок 3. Зависимость конверсии, селективности, выхода изопентана от температуры процесса на циркониевом катализаторе

Для процесса среднетемпературной изомеризации с использованием цеолитсодержащего катализатора увеличение содержания изопентана в продукте происходит в интервале температур от 240 °C до 270 °C и достигает максимального значения 68,18 % масс. при температуре 270 °C (рисунки 4 и 5).

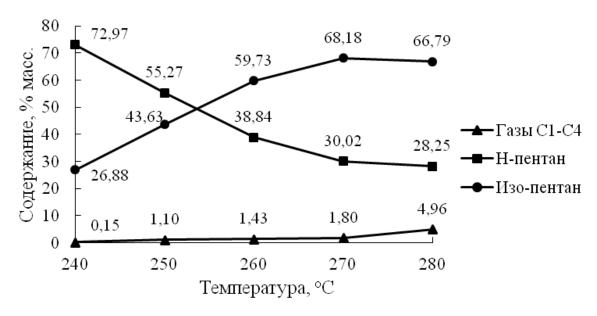


Рисунок 4. Зависимость содержания углеводородов от температуры процесса на цеолитсодержащем катализаторе



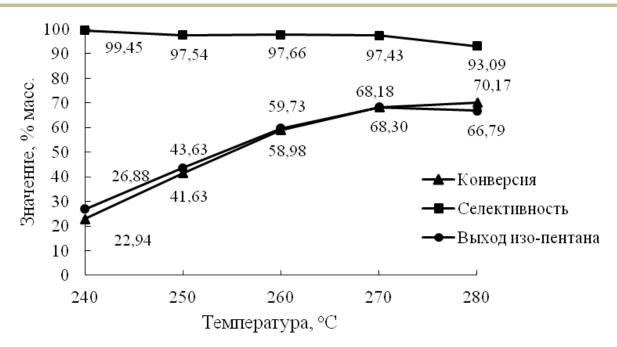


Рисунок 5. Зависимость конверсии, селективности, выхода изопентана от температуры процесса на цеолитсодержащем катализаторе

Для процесса высокотемпературной изомеризации с использованием алюмоплатинового катализатора содержание изопентана в продукте растет в промежутке температур от 420 °C до 450 °C и достигает максимального значения 62,06 % масс. при температуре 450 °C (рисунки 6 и 7).

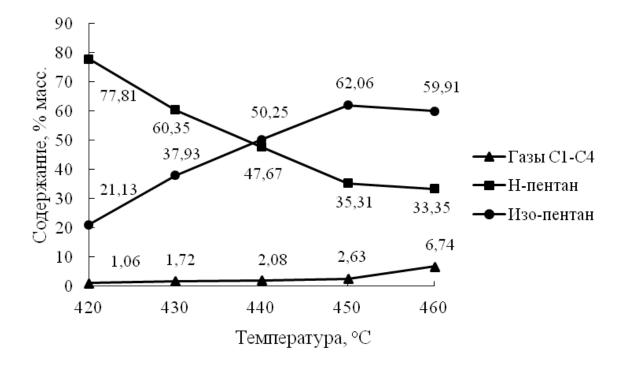


Рисунок 6. Зависимость содержания углеводородов от температуры процесса на алюмоплатиновом катализаторе



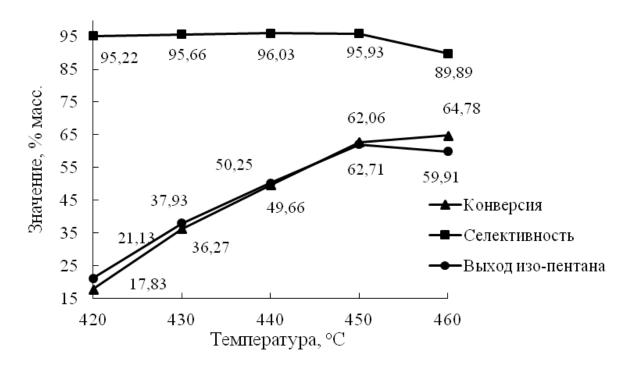


Рисунок 7. Зависимость конверсии, селективности, выхода изопентана от температуры процесса на алюмоплатиновом катализаторе

Дальнейшее повышение температуры на исследуемых катализаторах не приводит к увеличению выхода целевого продукта, так как содержание изопентана в изомеризате начинает снижаться в результате интенсификации реакции крекинга.

Результаты исследований процесса среднетемпературной изомеризации на цеолитсодержащем катализаторе с использованием сырья с содержанием серы 117 ppm (рисунки 8 и 9) показали, что содержание изопентана в продукте сохраняется на достаточно высоком уровне, порядка 68 % в течение всего эксперимента, это свидетельствует о его каталитической активности и эффективности изомеризации пентановой фракции при повышенном содержании серы в сырье, что отличает данный катализатор от известных низкотемпературных и высокотемпературных катализаторов.

Данный катализатор также обладает как изомеризующими свойствами, так и гидрирующими свойствами сернистых соединений.



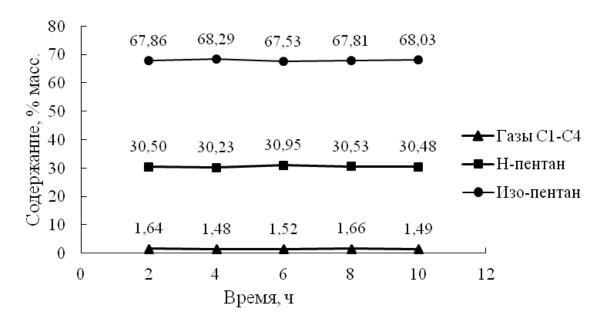


Рисунок 8. Зависимость содержания углеводородов от времени процесса с использованием цеолитсодержащего катализатора на высокосернистом сырье

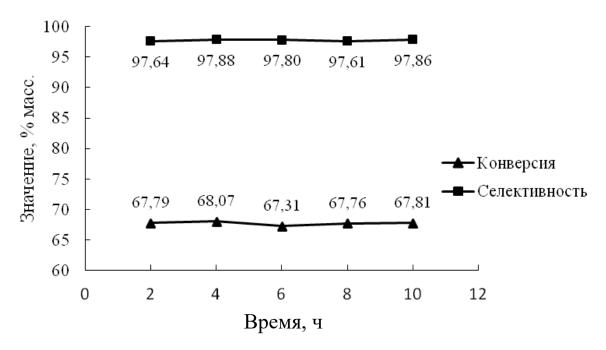


Рисунок 9. Зависимость значения конверсии и селективности от времени процесса с использованием цеолитсодержащего катализатора на высокосернистом сырье

Применение данного катализатора в процессе изомеризации позволяет использовать высокосернистое сырье для данного процесса и снизить содержание сернистых соединений в продукте до 2,9–3,4 ppm (рисунок 10),



что позволяет его использовать в дальнейших процессах производства изопренового каучука.

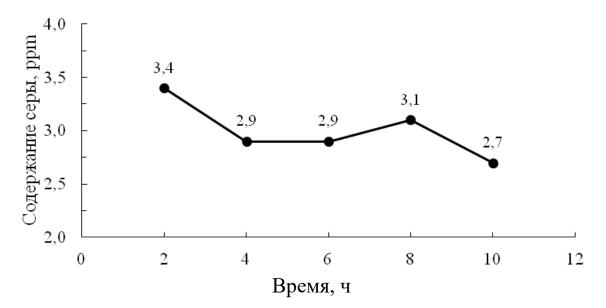


Рисунок 10. Зависимость содержания серы в продукте от времени процесса с использованием цеолитсодержащего катализатора на высокосернистом сырье

Вывод

В результате проведенных лабораторных испытаний подтверждено, что цеолитсодержащий катализатор среднетемпературной изомеризации по степени конверсии парафиновых углеводородов превосходит известные низкотемпературные высокотемпературные катализаторы И сопоставимом выходе целевого продукта – изопентана на исследуемом виде Применение данного катализатора нефтехимических сырья. предприятиях, в задачи которых, помимо прочего, входит получение изопренового каучука, позволит использовать сырье без предварительной гидроподготовки с высоким содержанием серы до 120 ppm, существенно снизит затраты на дорогостоящее низкосернистое сырье и энергетические затраты за счет снижения температуры процесса.



Список используемых источников

- 1. Кузьмина Р.И., Заикин М.А., Манин С.Д., Мендагалиева Д.Р. Повышение активности промышленного катализатора изомеризации парафиновых углеводородов // Известия Саратовского университета. Новая Серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2017. Т. 17. № 1. С. 24-29. DOI: 10.18500/1816-9775-2017-17-1-24-29.
- 2. Ахметов А.Ф., Ясакова Е.А., Ситдикова А.В. Тенденции развития процесса изомеризации в России и за рубежом // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело». 2010. № 1. С. 24. URL: http://ogbus.ru/files/ogbus/authors/Yasakova/Yasakova_1.pdf (дата обращения: 14.04.2021).
- 3. Уржунцев Г.А., Ечевский Г.В. Высокоактивный катализатор изомеризации легких бензиновых фракций на основе сульфатированного оксида циркония // Катализ в промышленности. 2018. № 1. С. 60-66. DOI: 10.18412/1816-0387-2018-1-60-66.
- 4. Якупов Н.В., Калягин К.А., Гайсина А.У., Шадрина А.Э., Шириязданов Р.Р., Давлетшин А.Р. Скрининг катализаторов изомеризации на основе цеолитов структуры фожазит и морденит // Нефтегазопереработка 2017: матер. международ. науч.-практ. конф. Уфа: ГУП Институт нефтехимпереработки РБ, 2017. С. 190-191.
- 5. Лучшие отечественные решения для повышения эффективности производства высокооктановых бензинов класса К5 // Экспозиция Нефть Газ. 2017. № 2 (55). С. 122-123.
- 6. Джикия О.В., Смоликов М.Д., Казанцев К.В., Затолокина Е.В., Коклюхина А.С., Белый А.С. Исследование катализаторов Pd/SO4/ZrO2/Al2O3 в реакции изомеризации н-гексана // Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства: матер. 7 международ. науч.-технич. конф. Омск: Омский государственный технический университет, 2017. С. 39-40.



References

- 1. Kuzmina R.I., Zaikin M.A., Manin S.D., Mendagalieva D.R. Povyshenie aktivnosti promyshlennogo katalizatora izomerizatsii parafinovykh uglevodorodov [Increasing the Activity of an Industrial Catalyst for Isomerization of Paraffinic Hydrocarbons]. *Izvestiya Saratovskogo universiteta. Novaya Seriya. Seriya: Khimiya. Biologiya. Ekologiya Izvestiya of Saratov University. New series. Series: Chemistry. Biology. Ecology*, 2017, Vol. 17, No. 1, pp. 24-29. DOI: 10.18500/1816-9775-2017-17-1-24-29. [in Russian].
- 2. Akhmetov A.F., Yasakova E.A., Sitdikova A.V. Tendentsii razvitiya protsessa izomerizatsii v Rossii i za rubezhom [Tendency of Isomerization Process Development in Russia and Foreign Countries]. *Elektronnyi nauchnyi zhurnal «Neftegazovoe delo» Electronic Scientific Journal «Oil and Gas Business»*, 2010, No. 1, pp. 24. URL: http://ogbus.ru/files/ogbus/authors/Yasakova/Yasakova_1.pdf (accessed 14.04.2021). [in Russian].
- 3. Urzhuntsev G.A., Echevskii G.V. Vysokoaktivnyi katalizator izomerizatsii legkikh benzinovykh fraktsii na osnove sul'fatirovannogo oksida tsirkoniya [Highly Active Catalyst for Isomerization of Light Gasoline Fractions Based on Sulfated Zirconium Oxide]. *Kataliz v promyshlennosti Catalysis in Industry*, 2018, No. 1, pp. 60-66. DOI: 10.18412/1816-0387-2018-1-60-66. [in Russian].
- 4. Yakupov N.V., Kalyagin K.A., Gaisina A.U., Shadrina A.E., Shiriyazdanov R.R., Davletshin A.R. Skrining katalizatorov izomerizatsii na osnove tseolitov struktury fozhazit i mordenit [Screening of Isomerization Catalysts Based on Zeolites with Faujazite and Mordenite Structure]. *Materialy mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii «Neftegazopererabotka 2017»* [Materials of the International Scientific and Practical Conference «Oil and Gas Processing 2017»]. Ufa, GUP Institut neftekhimpererabotki RB Publ., 2017, pp. 190-191. [in Russian].
- 5. Luchshie otechestvennye resheniya dlya povysheniya effektivnosti proizvodstva vysokooktanovykh benzinov klassa K5 [The Best Domestic Solutions to Improve the Efficiency of Production of High-Octane K5 Gasoline].



Ekspozitsiya Neft' Gaz – Exposition Oil Gas, 2017, No. 2 (55), pp. 122-123. [in Russian].

6. Dzhikiya O.V., Smolikov M.D., Kazantsev K.V., Zatolokina E.V., Koklyukhina A.S., Belyi A.S. Issledovanie katalizatorov Pd/SO4/ZrO2/Al2O3 v reaktsii izomerizatsii n-geksana [Study of Pd / SO4 / ZrO2 / Al2O3 Catalysts in the Reaction of n-Hexane Isomerization]. *Materialy 7 mezhdunarodnoi nauchnotekhnicheskoi konferentsii «Tekhnika i tekhnologiya neftekhimicheskogo i neftegazovogo proizvodstva»* [Materials of the 7th International Scientific and Technical Conference «Technique and Technology of Petrochemical and Oil and Gas Production»]. Omsk, Omskii gosudarstvennyi tekhnicheskii universitet Publ., 2017, pp. 39-40. [in Russian].

Сведения об авторах

About the authors

Якупов Наиль Владиславович, магистрант кафедры «Технология нефти и газа», УГНТУ; оператор технологической установки «Башнефть-Новойл», ПАО АНК «Башнефть», г. Уфа, Российская Федерация

Nail V. Yakupov, Undergraduate Student of Oil and Gas Technology Department, USPTU; Operator of Technological Unit, Bashneft-Novoil, ANK Bashneft PJSC, Ufa, Russian Federation

e-mail: nail.rahhhh@gmail.com

Давлетшин Артур Раисович, д-р техн. наук, профессор кафедры «Технология нефти и газа», УГНТУ, г. Уфа, Российская Федерация

Artur R. Davletshin, Doctor of Engineering Sciences, Professor of Oil and Gas Technology Department, USPTU, Ufa, Russian Federation e-mail: davletshinar@list.ru

e man. davietsimiai e nst.ra



Хамзин Юнир Азаматович, канд. техн. наук, ассистент кафедры «Газохимия и моделирование химико-технологических процессов», УГНТУ, г. Уфа, Российская Федерация; главный специалист АО «ВНИИ НП», г. Москва, Российская Федерация

Yunir A. Khamzin, Candidate of Engineering Sciences, Assistant of Gas Chemistry and Modeling of Chemical Engineering Processes Department, USPTU, Ufa, Russian Federation; Chief Specialist, All-Russia Scientific Research Institute of Petroleum Refining, Moscow, Russian Federation e-mail: yunirkh@bk.ru

Гильмутдинов Амир Тимерьянович, д-р техн. наук, профессор кафедры «Технология нефти и газа», УГНТУ, г. Уфа, Российская Федерация

Amir T. Gilmutdinov, Doctor of Engineering Sciences, Professor of Oil and Gas Technology Department, USPTU, Ufa, Russian Federation e-mail: ammir2020@mail.ru