

Р. Р. Зинуров, Д. Р. Зинуров, Р. А. Ахмедьянова,  
А. Г. Лиакумович

## СИНТЕЗ ИЗОПЕНТАНА – ИСХОДНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ МОНОМЕРОВ И ВЫСОКООКТАНОВЫХ КОМПОНЕНТОВ АВТОМОБИЛЬНЫХ БЕНЗИНОВ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СКЕЛЕТНОЙ ИЗОМЕРИЗАЦИЕЙ ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПРИСУТСТВИИ СУПЕРКИСЛОТНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ХЛОРИДА АЛЮМИНИЯ

*Ключевые слова:* скелетная изомеризация, *n*-парафины, суперкислоты, галогениды алюминия.

*Показано, что в присутствии суперкислотных комплексов на основе галогенидов алюминия и полигалогенметанов при температуре 20 оС с введением в реакционную смесь поверхностно-активных веществ (ПАВ) и ингибитора крекинга эффективно протекает процесс изомеризации *n*-пентана, конверсия которого достигает 95% при селективности образования изопарафинов до 90%. Установлено, что с увеличением концентрации хлорида алюминия в каталитической системе необходимая концентрация ПАВ, обеспечивающая рост конверсии исходного углеводорода, снижается. Показано, что в качестве ингибитора конкурирующей реакции крекинга в ходе изомеризации *n*-пентана можно использовать бензол, что способствует увеличению выхода целевого продукта – изопентана.*

*Key words:* skeletal isomerization, normal paraffins, superacids, halides of aluminum.

*It is shown, that with the usage of super acid complexes based on aluminum halides and polyhalogenmethanes at a temperature of 20°C and with the introduction of surface-active materials and cracking inhibitor into the reaction mixture, the effective process of *n*-pentane isomerization proceeds, the conversion of which reaches 95% and up to 90% under selectivity of isoparaffins formation. It is specified that with the increase of modal ratio of aluminum chloride in the catalyst system, the necessary amount of surface-active materials, which provide the growth of initial hydrocarbon conversion, goes down. It is shown, that as the inhibitor of cracking competitive reaction during the *n*-pentane isomerization can be used benzole, that leads to growth of izopentane out – the base product.*

Процесс изомеризации парафиновых углеводородов предназначен для увеличения октанового числа пентан-гексановых фракций бензинов, выкипающих до 70°C, и получения личных изопарафиновых углеводородов — изобутана и изопентана с целью роста ресурсов сырья при синтезе изопренового каучука.

Не считая того, изобутан употребляется как исходное сырье для процесса алкилирования и для получения изобутилена при синтезе МТБЭ, изопентаны и изогексаны — как составляющие автобензина [1].

Интерес представляет изомеризация нормальных парафинов с целью получения соответствующих изомеров, необходимых в синтезе мономеров для промышленности синтетического каучука. Начиная с 1913г. Б.В. Бызовым проводились систематические исследования по изысканию возможностей использования нефти как сырья для синтеза исходных мономеров в промышленности каучука. Позднее широкие исследования по превращению углеводородов нефти проводились Н.Д.Зелинским, А.А. Баландиным и другими. Особенно привлекала учёных проблема каталитического дегидрирования углеводородов с целью получения диеновых соединений [2].

Таким образом, промышленность синтетического каучука превратилась в одну из крупнейших отраслей нефтехимического синтеза. Фактически на современных заводах СК около 65% всех производственных мощностей составляют нефтехимические производства мономеров (газоразделение, пиролиз, дегидрирование,

различные контактные процессы, разделение смесей углеводородов и других многокомпонентных систем и т.д.).

Новые условия хозяйствования требуют решительного улучшения технико-экономических показателей производства каучука, главным образом за счёт разработки и внедрения высокоэффективных технологических процессов синтеза мономеров, особенно таких многотоннажных, как изопрен [2]. В технологии получения изопрена методом двухстадийного дегидрирования исходным сырьём является *n*-пентановая фракция, выделяемая из прямогонного бензина, или изопентановая фракция, поступающая с нефтеперерабатывающих заводов. В случае использования фракции *n*-пентана, в производственный комплекс включается дополнительная стадия изомеризации пентана в изопентан [3].

Практика последних лет мировой нефтеперерабатывающей промышленности показала необходимость внедрения процессов изомеризации в традиционную технологическую схему нефтепереработки (первичная перегонка – каталитический риформинг). Это связано в первую очередь с ужесточенными экологическими требованиями к качеству автомобильных бензинов. Путем введения в технологическую схему НПЗ установки изомеризации, извлекающей из состава бензинов низкооктановые легкие фракции и возвращающей в общий бензиновый фонд высокооктановый компонент, достигается двойной эффект: увеличивается общий выход автомобильных бензинов из перерабатываемой нефти, и повышаются их октановые характеристики

с одновременным уменьшением содержания ароматики, бензола и олефинов [4].

Современные типы катализаторов изомеризации, в том числе низкотемпературные хлорированные катализаторы, имеют определенные недостатки: очень высокая чувствительность к микропримесям серы, азота, влаги; протекание коррозии оборудования; необходимость щелочных скрубберов для нейтрализации отходящих газов [5]. К тому же относительно высокие температуры процесса 120 – 160<sup>0</sup>С ведут, во-первых, к увеличению энергозатрат, а во-вторых, из-за термодинамических ограничений в рабочей температурной зоне недостаточна глубина изомеризации пентанов и гексанов [6].

Реакции изомеризации парафиновых углеводородов являются сбалансированными, происходят без конфигурации размера, потому термодинамическое равновесие зависит лишь от температуры: низкие температуры способствуют образованию изопарафиновых углеводородов и получению консистенций углеводородов с высочайшими октановыми числами. В этой связи уже был проведен ряд исследований на возможность ведения эффективного процесса изомеризации углеводородов при комнатной температуре [7, 8]. Целью данной работы является усовершенствование уже наработанной технологии получения изопарафиновых углеводородов.

### Экспериментальная часть

Обобщая полученные на предыдущих этапах работы данные по изомеризации н-пентана в присутствии каталитической системы  $[CCl_4]:[AlHal]:[CH_2Hal_2]$ , где Hal – Br (1) или Cl (2), можно заключить следующее:

1.1. С увеличением концентрации  $AlBr_3$  в каталитической системе степень превращения н-парафинов растет за счет увеличения доли побочных процессов крекинга и диспропорционирования.

1.2. Основным процессом является крекинг, а его основным продуктом – изобутан.

1.3. Существует индукционный период, предшествующий реакции крекинга. Чем больше концентрация  $AlBr_3$ , тем меньше этот период, в течение которого происходят начальные превращения исходного н-пентана. Предположительно, именно в этот период происходит изомеризация н-пентана, в дальнейшем уступающая реакции крекинга и диспропорционирования.

2.1. Каталитическая система на основе  $AlCl_3$  более селективная по изопентану, однако, доля побочных процессов остается значительной.

2.2. Наибольшие выходы целевого продукта наблюдаются в интервале от 4 до 5 часов для концентрации  $AlCl_3$  1,2 и 0,7 моль/л;

2.3. Концентрация 0,7 моль/л является наиболее подходящей для дальнейших исследований, поскольку обеспечивает максимальный выход изопентана.

В отличие от каталитической системы на основе бромида алюминия, система с  $AlCl_3$  является

гетерогенной не только при ее приготовлении, но и при проведении эксперимента, что, очевидно, негативно сказывается на степени превращения исходного углеводорода. В связи с этим необходимо улучшить растворение хлорида алюминия либо в каталитической системе, либо в исходном углеводороде.

Хлорид алюминия хорошо растворяется в толуоле. Был приготовлен комплекс  $[CCl_4]:[AlCl_3]:[\text{растворитель}] = 1:2:6$ , мольн., но в качестве растворителя, выполняющего роль среды, обеспечивающей более интенсивный обмен ионами между компонентами каталитической системы с образованием димерного аниона  $Al_2Hal_7^-$ , определяющего ее суперкислотные свойства [7], был взят не дибромметан, а толуол. Получился так называемый комплекс Густавсона. Все методики проведения эксперимента аналогичны методикам, приведённым в [7]. Полученный комплекс оказался неэффективным в отношении реакции изомеризации н-пентана даже при концентрации  $[AlCl_3] = 2,4$  моль/л.

Далее были предприняты попытки введения межфазного катализатора – ПАВ для увеличения основных показателей процесса.

В качестве ПАВ использовали ТОБАХ в разных процентных соотношениях по отношению к хлориду алюминия. Ввод ПАВ при приготовлении каталитической системы положительных результатов не дал: система становилась вязкой и неэффективной. Введение ПАВ непосредственно при смешении исходного углеводорода с каталитической системой оказало необходимый эффект на реакцию.

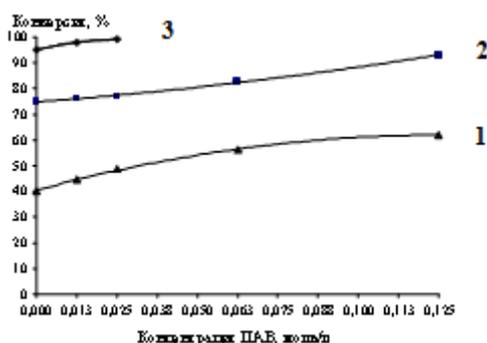


Рис. 1 – Зависимость конверсии н-пентана от концентрации ПАВ в процессе изомеризации: 1 -  $[AlCl_3]=0,35$  моль/л; 2 -  $[AlCl_3]=0,7$  моль/л; 3 -  $[AlCl_3] = 1,4$  моль/л  $T = 20$  °С,  $\tau = 6$  ч,  $[AlCl_3]:[CCl_4]:[CH_2Br_2]=2:1:6$ (мольн).

Из приведённых данных (рис.1, 2) следует, что:

- с увеличением концентрации ПАВ происходит увеличение конверсии н-пентана;

- с уменьшением концентрации хлорида алюминия концентрация вводимого ПАВ, обеспечивающая максимальный выход изопентана, увеличивается. В ходе экспериментов выяснилось, что для каждой концентрации хлорида алюминия существует определенная концентрация ПАВ, при которой выход изопентана максимален;

- использование другого ПАВ: КАТАПАВ оказало аналогичное влияние на реакцию;  
 - процесс крекинга является доминирующим, в связи с чем возникает необходимость использования ингибитора крекинга.

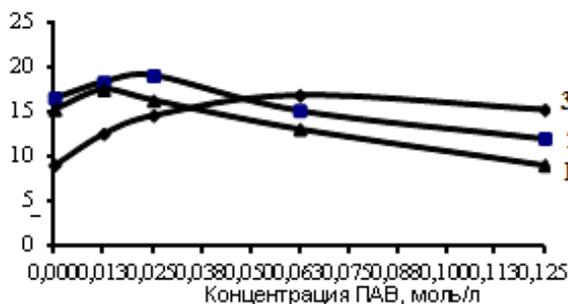


Рис. 2 – Зависимость выхода изопентана от концентрации ПАВ: 1 -  $[AlCl_3]=0,35$  моль/л; 2 -  $[AlCl_3]=0,7$  моль/л; 3 -  $[AlCl_3]=1,4$  моль/л  $T=20$  °С,  $\tau=6$  ч,  $[AlCl_3]:[CCl_4]:[CH_2Br_2]=2:1:6$ (мольн)

Из литературных источников известно, что на изомеризацию н-парафинов в присутствии галогенидов алюминия существенно влияют ароматические соединения [9]. Введение бензола или толуола способно подавить крекинг.

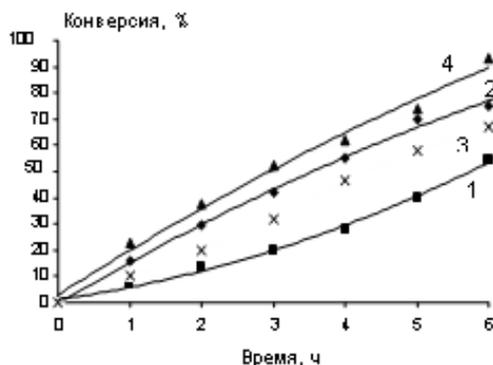


Рис. 3 - Зависимость конверсии н-пентана от соактиватора и времени реакции в процессе изомеризации : 1 – бензол; 2 – без добавки; 3 – бензол + ПАВ; 4 – ПАВ.  $T=20$  °С,  $\tau=6$  ч,  $[C_6H_6]=0,1\%$  (масс.),  $[TOBAH]=0,025$  моль/л,  $[AlCl_3]:[CCl_4]:[CH_2Br_2]=2:1:6$ (мольн),  $[AlCl_3]=0,7$  моль/л

Из построенных кривых (рис. 3-4) видно, что ввод бензола снижает степень превращения н-пентана за счет подавления (частичного) побочных реакций крекинга и диспропорционирования. Совместное же использование ингибитора крекинга с ПАВ позволяет увеличить выход целевого продукта (изопентан) до 22 %.

Таким образом, в ходе проведенных исследований было установлено, что на процесс изомеризации н-парафинов в присутствии суперкислотного комплекса на основе хлорида алюминия оказывает эффективное влияние введение в реакционную смесь поверхностно-активных

веществ: конверсия н-пентана увеличивается, причём в зависимости от концентрации хлорида алюминия в каталитическом комплексе эффективная концентрация ПАВ, при которой достигается максимальное значение конверсии, различна: с ростом концентрации  $AlCl_3$  эффективная концентрация ПАВ снижается.

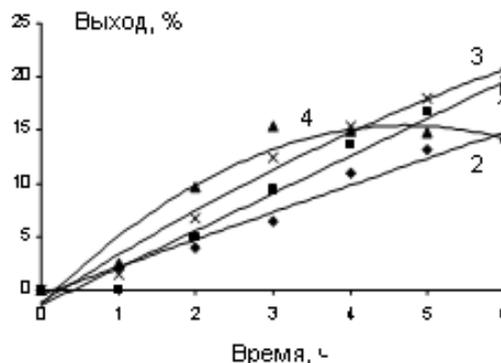


Рис. 4 - Зависимость выхода изопентана от соактиватора и времени реакции в процессе изомеризации : 1 – бензол; 2 – без добавки; 3 – бензол + ПАВ; 4 – ПАВ.  $T=20$  °С,  $\tau=6$  ч,  $[C_6H_6]=0,1\%$  (масс.),  $[TOBAH]=0,025$  моль/л,  $[AlCl_3]:[CCl_4]:[CH_2Br_2]=2:1:6$ (мольн),  $[AlCl_3]=0,7$  моль/л

Однако, степень конверсии при введении ПАВ напрямую связана с увеличением доли конкурирующей реакции крекинга, основным продуктом которой является изобутан. Введение бензола, который подавляет реакции крекинга, способствовало росту селективности по изопентану, выход которого увеличился с 18 % при проведении реакции без ПАВ и ингибиторов крекинга до 22% при добавлении в реакционную смесь TOBAH и бензола.

## Литература

1. Изомеризация парафиновых углеводородов [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.borpak.ru/neftyanaya-otrasl/izomerizaciya-parafinovix-uglevodorodov.html>, свободный.
2. Кирпичников, П.А. Химия и технология синтетического каучука / П.А. Кирпичников, Л.А. Аверко-Антонович, Ю.О. Аверко-Антонович. – Л.: Химия, КолосС, 1987. – 424 с.: ил. – (Учебник для вузов).
3. Лебедев, Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза / Н.Н. Лебедев. – 3-е изд., перераб. – М.: Химия, 1981. – 608 с.: ил.
4. Сланина, З. Теоретические аспекты явления изомерии в химии / З. Сланина; пер. с чеш. М.М. Гофмана; под ред. Дашевского. – М.: Мир, 1984. – 166 с.: ил.
5. Освоение низкотемпературного процесса изомеризации лёгких бензиновых фракций «Изомалк-2» / А.В. Костенко [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2006. – №2. – С. 58 – 59.
6. Федоров, Г.И. Активация отработанных алюмоплатиновых катализаторов изомеризации низших парафинов / Р.И. Измайлов, А.А. Емекеев, Б.Т.

- Бурганов, Х.Э. Харлампида // Вестн. КГУ – 2009. – №6. – С. 215 – 220.
7. Зинуров, Р.Р. Скелетная изомеризация н-пентана и н-гексана при комнатной температуре в присутствии каталитических систем на основе галогенидов алюминия, обладающих суперкислотными свойствами / Р.Р. Зинуров, Д.Р. Зинуров, Р.А. Ахмедьянова, А.Г. Ликумович // Вестник КГУ. — 2011.—Т14. – №8. — С. 51 — 59.
8. Зинуров, Р.Р. Скелетная изомеризация н-пентана в присутствии ионной жидкости на основе  $AlCl_3$  / Р.Р. Зинуров, Д.Р. Зинуров, Р.А. Ахмедьянова, А.Г. Ликумович // Нефтехимия. — 2010.—Т50. – №5. — С. 386 — 390.
9. Жоров, Ю.М. Изомеризация углеводородов. Химия и технология / Ю.М. Жоров. – М.: Химия, 1983. – 304 с.: ил.

---

© **Р.Р. Зинуров** – асп. каф. технологии синтетического каучука КНИТУ, godori@bk.ru; **Д. Р. Зинуров** – мл. науч. сотр. той же кафедры, zinozin@bk.ru; **Р. А. Ахмедьянова** – д-р. техн. наук, проф. той же кафедры, achra@kstu.ru; **А. Г. Ликумович** - д-р. техн. наук, проф. той же кафедры, achra@kstu.ru.