

Tamara Adžamić, Marko Mužić, Zoran Adžamić, Katica Sertić Bionda

ISSN 0350-350X

GOMABN 50, 1, 2-21

Izvorni znanstveni rad / Original Scientific Paper

UDK 665.656.2 : 665.658.2 : 66.097.3 : 66.097.36 : 66-94 : 66-97

## IZOMERIZACIJA *n*-HEKSANA UZ Pt/SO<sub>4</sub>-ZrO<sub>2</sub> KATALIZATOR

### Sažetak

Izomerizacija C5/C6 ugljikovodika je proces blagog reformiranja koji se koristi za dobivanje motornih benzina visokog oktanskog broja. Cirkonijev sulfat je predstavnik nove generacije katalizatora u procesu izomerizacije, koji ima svojstva visoke učinkovitosti, te je ekološki prihvatljiviji od dosadašnjeg komercijalnog katalizatora kloriranog aluminijskog oksida.

U svrhu istraživanja procesa izomerizacije *n*-heksana uz cirkonij-sulfatni katalizator (Pt/SO<sub>4</sub>-ZrO<sub>2</sub>) dizajnirana je aparatura za provođenje procesa izomerizacije lakih ugljikovodika u prisutnosti vodika. Provođenjem niza eksperimenata i određivanjem pet ključnih komponenti: *n*-heksana, 2-metilpentana, 3-metilpentana, 2,2-dimetilbutana i 2,3-dimetilbutana, kao i produkata krekiranja, opisan je utjecaj temperature i prostorne brzine na sastav produkata procesa izomerizacije. Dobiveni rezultati pokazuju porast konverzije *n*-heksana s porastom temperature i smanjenjem prostorne brzine u ispitivanom području vrijednosti, uz istovremeni rast udjela nepoželjnih reakcija krekiranja.

### 1. Uvod

Kvaliteta automobilskih goriva na europskom tržištu temelji se na normama koje je pripremio Europski odbor za normizaciju CEN (Comité Européen de Normalisation) i koje predstavljaju minimalne zahtjeve koje su prihvatili i na koje se pozivaju naftne i automobilske industrije. Zahtjevi za kvalitetom motornih goriva koji se tiču sadržaja sumpora, olefina, aromatskih ugljikovodika (aromata) i tlaka para, a s obzirom na količinu isparivih ugljikovodika, sve su stroži zbog povećane opće brige za okoliš. Kao rješenje za postizanje zahtijevane kvalitete goriva nameću se procesi obrade motornih goriva kojima se povećava kvaliteta proizvoda, te smanjuju štetni utjecaji na okoliš, kao i na motore vozila. Proces izomerizacije ugljikovodika je učinkovit i ekonomski prihvatljiv način povećanja oktanskog broja motornih benzina, a izomerizirani benzin predstavlja idealan produkt koji sam po sebi može zadovoljiti najstrože ekološke zahtjeve<sup>1</sup>.

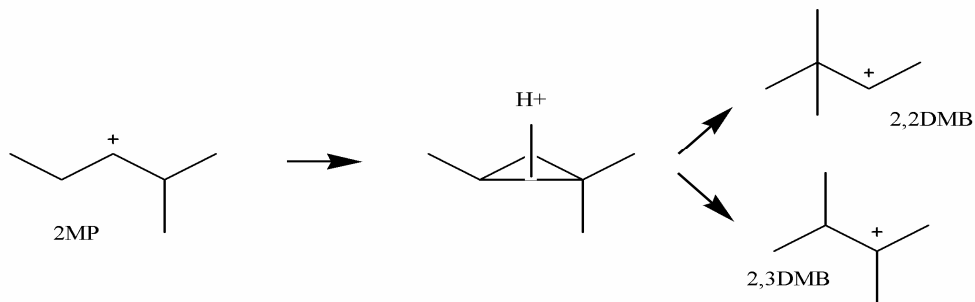
## 2. Proces izomerizacije

Procesom C5/C6 izomerizacije se niskooktanski ravnolančani *n*-pentan pretvara u visooktanski izomer *izo*-pentan, dok se heksani s relativno ravnim lancem pretvaraju u razgranate oblike s dvostrukim bočnim lancima. Reakcije izomerizacije su blago egzotermne, reverzibilne reakcije, ograničene termodinamičkom ravnotežom. Reakcije izomerizacije *n*-pentana odvijaju se vrlo brzo, a udio izopentana u izomerizatu izravno je vezan za ravnotežu *n/izo*-pentan. Budući da reakcije izomerizacije heksana teku sporije od izomerizacije pentana, konverzija heksana uzima se kao mjerodavna za praćenje i kontrolu procesa. Pri tome se misli i na postizanje optimalne termodinamičke ravnoteže pomaknute prema što većim udjelima *izo* spojeva u izomerizatu. Izomerizacijom *n*-heksana nastaju 4 izomera: 2-metilpentan (2 MP), 3-metilpentan (3 MP), 2,3-dimetilbutan (2,3 DMB) i 2,2-dimetilbutan (2,2 DMB)<sup>2</sup>. Razlike u molekularnoj strukturi između *n*-alkana i njihovih izomera uzrokuju razlike u kemijsko-fizikalnim svojstvima. Posljedica toga je veća otpornost *izo*-spojeva prema detonaciji u cilindru Otto-motora s unutarnjim izgaranjem, odnosno veći oktanski broj u odnosu na *n*-alkane. Zbog toga je poželjno u motornom benzinu imati što više spojeva poput *izo*-pentana, 2,2 DMB i 2,3 DMB, koji imaju i do 80 jedinica veću vrijednost oktanskog broja od *n*-pentana i *n*-heksana.

Reakcije C5/C6 izomerizacije provode se u sloju katalizatora uz prisutnost vodika. Za proces izomerizacije koristi se katalizator koji je aktivan kod nižih temperatura, pri kojima termodinamička ravnoteža pogoduje stvaranju parafina s bočnim lancima. Katalizatori koji se koriste u procesu C5/C6 izomerizacije su klorirani aluminijev oksid (Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CCl<sub>4</sub>), zeolitni katalizatori (Pt/zeolit), te u najnovije vrijeme i cirkonij-sulfatni katalizatori (Pt/SO<sub>4</sub>-ZrO<sub>2</sub>)<sup>3</sup>. Mehanizam procesa izomerizacije na ovim katalizatorima je difunkcionalni mehanizam katalize na metalnom i kiselom centru. Trenutačno postoje mnoge tehnologije i katalizatori za proces izomerizacije lakog benzina, a najpoželjnija su, naravno, rješenja s najmanjim investicijskim ulaganjima i troškovima. Dostupne tehnologije se mogu uspoređivati na temelju radnog učinka, oktanskog broja produkta i cijene procesa. Procesi temeljeni na cirkonij-sulfatnom katalizatoru imaju najnižu cijenu sa znatno većim učinkom od zeolitnog katalizatora. No, taj je učinak nešto manji od onog dobivenog u procesu s kloriranim aluminijevim katalizatorom. Učinkovitost procesa može se povećati recirkulacijom niskooktanskog dijela produkta natrag u proces izomerizacije. Trenutačno najveću iskoristivost daje proces sa Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CCl<sub>4</sub>, uz recirkulaciju produkta s deizoheksanizerom (DIH). Najmoderniji cirkonij-sulfatni katalizatori postižu učinak sličan onome kod Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CCl<sub>4</sub>, a po cijeni spadaju u kategoriju procesa uz prisutnost katalizatora Pt/zeolit. Cirkonij-sulfatni katalizator ima zamjetno veću aktivnost od zeolitnih katalizatora, ali ona je i dalje nešto manja od aktivnosti kloriranog aluminijeva oksida. S druge strane, cirkonij-sulfatni katalizatori imaju mogućnost jednostavne regeneracije i veliku otpornost na katalitičke otrove. Zeolitni i cirkonij-sulfatni katalizatori zahtijevaju veći omjer vodika i ugljikovodika, stoga je u takvim procesima potreban kompresor za recirkulaciju vodika u proces<sup>4</sup>.

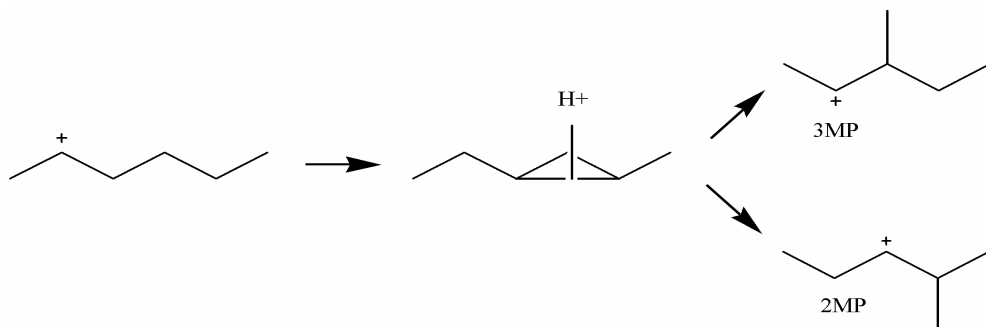
## 2.1 Raspodjela produkata procesa izomerizacije

Prema difunkcionalnom mehanizmu katalize 2,3 DMB se stvara u koracima preko metilpentana, uz simultano stvaranje 2,2 DMB (slika 1).



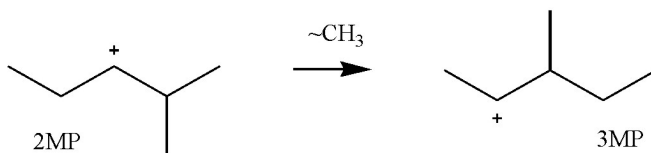
Slika 1: Mehanizam nastajanja 2,3 DMB i 2,2 DMB

Nastajanje 2,2 DMB je najsporija reakcija izomerizacije zato što uključuje stvaranje sekundarnog karbokationa<sup>5</sup>. 2,3 DMB uključuje stvaranje energetski puno povoljnijeg tercijarnog karbokationa. Kako se 2 MP i 3 MP stvaraju sličnim mehanizmom (slika 2), tako su im i brzine nastajanja slične, te se u produktu pojavljuju u bliskim količinama.



Slika 2: Mehanizam nastajanja 2 MP i 3 MP

Opisani mehanizam nastajanja 2 MP i 3 MP prisutan je u slučajevima kada je konverzija dosta niska. Kako konverzija raste, omjer između 2 MP i 3 MP se približava termodinamičkoj ravnoteži zbog brzih reakcija izomerizacije pomakom metilne skupine, što je prikazano slikom 3.



Slika 3: Mehanizam prijelaza 2 MP u 3 MP procesom izomerizacije

## 2.2 Reakcije kreiranja u procesu izomerizacije

Izomerizacija *n*-alkana na kiselim i difunkcionalnim katalizatorima praćena je reakcijama kreiranja. Cijepanje C-C veze događa se kada je veza u  $\beta$ -položaju u odnosu na pozitivno nabijeni atom karbokationa. Ovaj mehanizam poznat je po nazivu  $\beta$ -cijepanje. Weitkamp i suradnici<sup>6</sup> klasificirali su osnovne principe  $\beta$ -cijepanja koji se temelje na vrsti karbokationa koji se cijepa i vrsti karbokationa koji nastaje. Dokazano je da su reakcije izomerizacije *n*-heksana na cirkonij-sulfat / platina katalizatorima uvijek praćene reakcijama hidrokreiranja, dok produkti hidrogenolize (reakcije adicije vodika na jednostruku C-C vezu) nisu opaženi<sup>7</sup>.

## 3. Eksperimentalni dio

### 3.1 Materijali

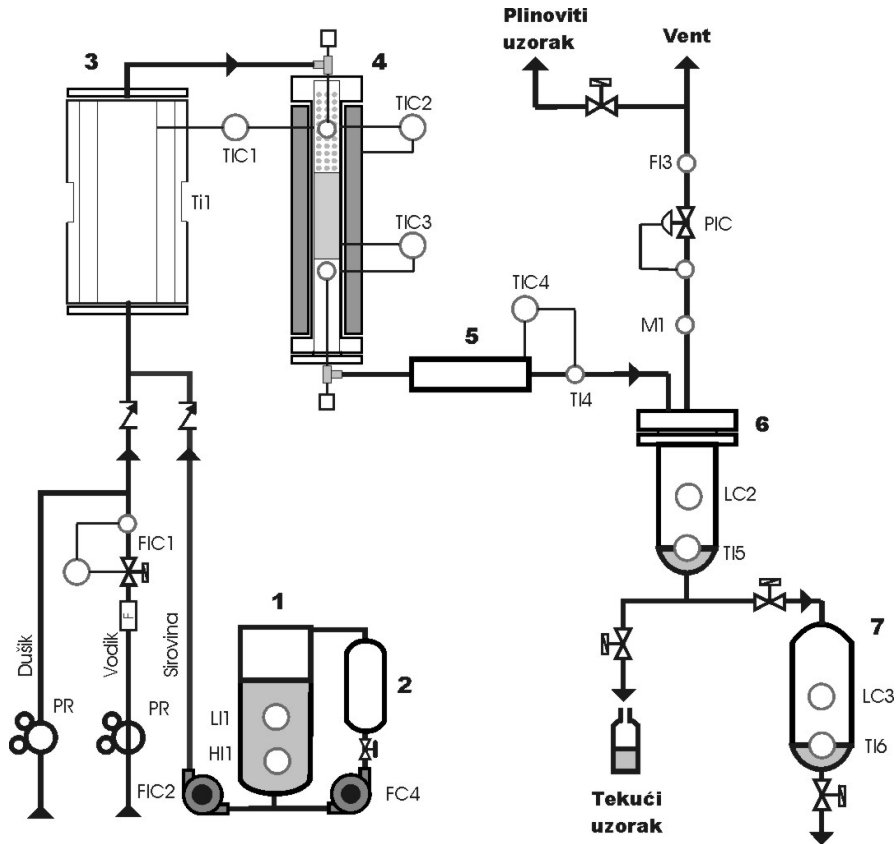
Kao sirovina za proces C5/C6 izomerizacije upotrijebljen je *n*-heksan 99,5 %-tne čistoće (Sigma-Aldrich). Plin nosilac koji se koristio u svim eksperimentima bio je 99,99 %-tni vodik (Messer). Katalizator koji se koristio u procesu izomerizacije je komercijalni cirkonij-sulfatni katalizator.

### 3.2 Aparatura

Aparatura za provedbu eksperimenata na kontinuiranom procesu izomerizacije u sloju čvrstog katalizatora, uz prisutnost vodika (slika 4) dizajnirana je u Zavodu za tehnologiju nafte i petrokemiju Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije. Aparatura se sastoji od sustava za vodik, sustava za sušenje sirovine, pumpe za doziranje sirovine, cijevnog reaktora s hladnjakom izlaznog toka reaktora, sloop posude i visokotlačnog separatora. Programaska podrška omogućava programiranje eksperimenata, praćenje i prikupljanje svih mjerenih i izračunatih podataka.

Sirovina se nalazi u spremniku iz kojeg stalno cirkulira kroz kolonu u kojoj se nalazi sloj silikagela. Na taj se način uklanja sva vlaga iz sirovine prije ulaska u reaktor, što se kontinuirano mjeri na poziciji izlaza iz posude za sirovinu pomoću senzora vlage. Vodik i sirovina se zagrijavaju u predgrijaču, nakon čega se uvode u reaktor volumena 61,5 cm<sup>3</sup> u kojem se nalazi 10 cm<sup>3</sup> katalizatora gdje se odvijaju reakcije izomerizacije. Nakon provedenog procesa izomerizacije, plinovita smjesa iz reaktora odlazi u visokotlačni separator, gdje se hladi, uzorkuje i analizira na plinskom kromatografu GC-2010 Shimadzu opremljenom FID detektorom.

Prije samog početka rada katalizator se aktivirao prema uputama proizvođača. Prvi korak provedbe eksperimenta je pokretanje protoka vodika kroz aparaturu, nakon čega se pristupa postupnom zagrijavanju predgrijača i reaktora u zadanim koracima. Kada temperatura reaktora dostigne 100 °C, pokreće se protok sirovine i nastavlja se sa zagrijavanjem reaktora do željene temperature. Nakon postizanja zadanih procesnih parametara, proces se stabilizira u vremenskom razdoblju od 4 sata, nakon čega se uzima tekući uzorak, te se pristupa njegovoj analizi. Vremensko razdoblje između uzorkovanja i analize je smanjeno na najkraće potrebno vrijeme, da bi se smanjila mogućnost promjene sastava uzorka.



Slika 4: Aparatura za provedbu procesa izomerizacije:

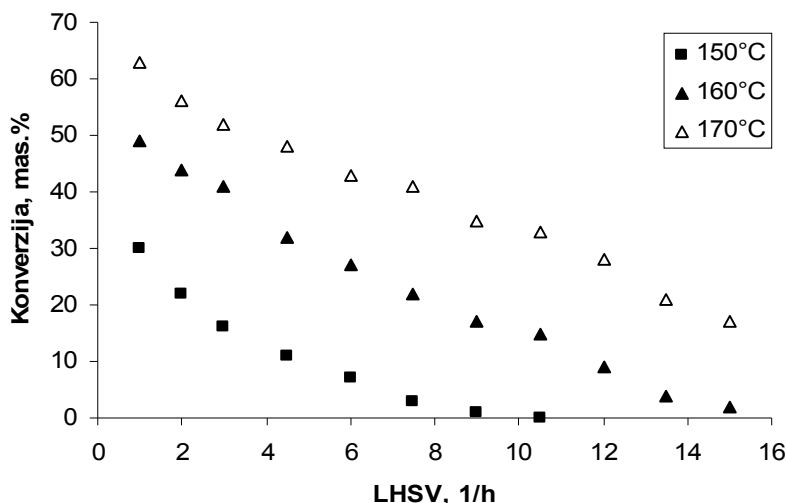
1 - spremnik sirovine, 2 - adsorber, 3 - predgrijač, 4 - reaktor, 5 - hladnjak,  
6 - visokotlačni separator, 7 - slop posuda

#### 4. Rezultati i rasprava

Konverzija *n*-heksana u njegove izomerne oblike određena je pomoću jednadžbe:

$$X(nC_6) = 100 \times \frac{(nC_6)_{ulaz} - (nC_6)_{izlaz}}{(nC_6)_{ulaz}} \quad (1)$$

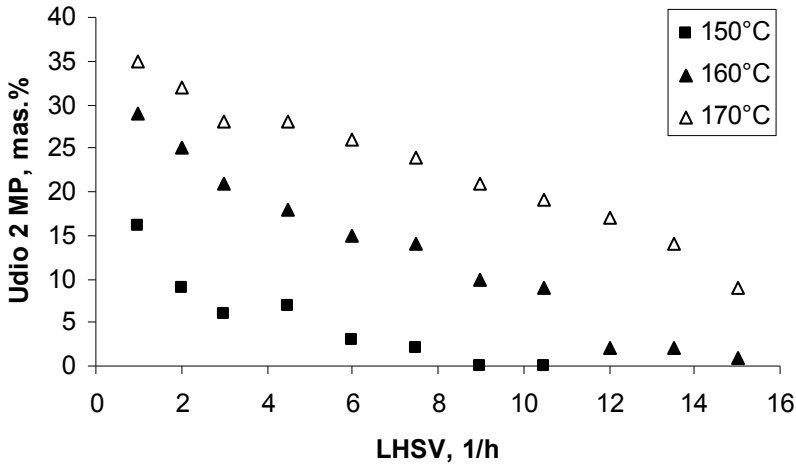
Područje istraživanja utjecaja procesnih parametara na sastav produkata izomerizacije odabrano je na temelju preliminarnih istraživanja, a pokušalo se obuhvatiti područje standardnih uvjeta procesa izomerizacije u rafinerijskoj primjeni na cirkonij-sulfatnim katalizatorima. To se najviše odnosi na temperaturu koja u rafinerijskom procesu iznosi oko 160 °C, te je istražen utjecaj temperaturnog područja od 160 °C ± 10 °C na konverziju heksana i raspodjelu nastalih izomera u izomerizat-benzinu, uz nepromijenjene vrijednosti omjera vodika i sirovina ( $H_2/HC = 3$ ) i tlaka od 25 bara.



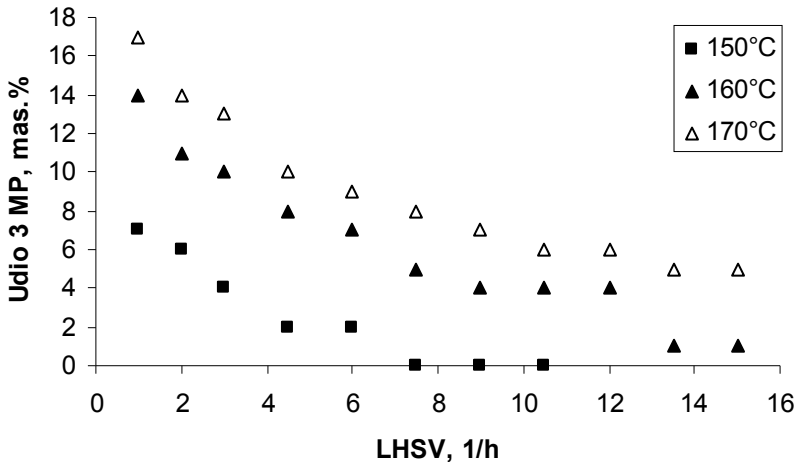
Slika 5: Utjecaj prostorne brzine (LHSV) na konverziju *n*-heksana uz  $Pt/SO_4-ZrO_2$  katalizator pri temperaturama od 150 °C, 160 °C i 170 °C

Kako je vidljivo iz rezultata prikazanih na slici 5, konverzija *n*-heksana raste s povećanjem temperature u prosjeku za oko 15-20 mas. % za porast temperature za 10 °C. Povećanje prostorne brzine (LHSV, Liquid Hourly Space Velocity) ujedno znači smanjenje vremena kontakta između sirovine i katalizatora, te se kao posljedica javlja smanjenje vrijednosti konverzije heksana, a izražava se kao protok sirovine kroz sloj katalizatora po satu. Najveća konverzija dobivena je pri 170 °C i LHSV vrijednosti  $1 \text{ h}^{-1}$  u iznosu od 63 mas. %, dok pri istoj LHSV vrijednosti na temperaturi od 160 °C konverzija iznosi 49 mas. %.

Pri 150 °C konverzija je najniža i iznosi 30 mas. %, dok daljnjim povećanjem LHSV vrijednosti iznad 9 h<sup>-1</sup> dolazi do prolaza heksana kroz reaktor uz izostanak reakcija, što znači da produkt ne sadrži izomerne spojeve.

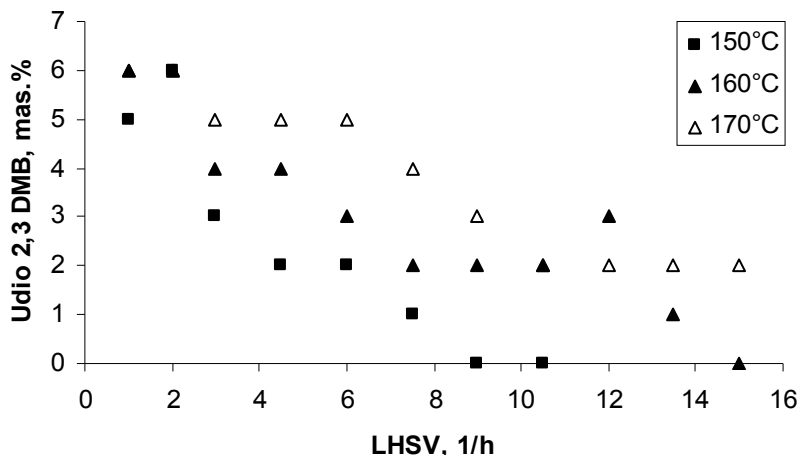


Slika 6: Utjecaj prostorne brzine (LHSV) na udio 2-metilpentana (2 MP) u produktu procesa izomerizacije *n*-heksana uz Pt/SO<sub>4</sub>-ZrO<sub>2</sub> katalizator pri temperaturama od 150 °C, 160 °C i 170 °C.

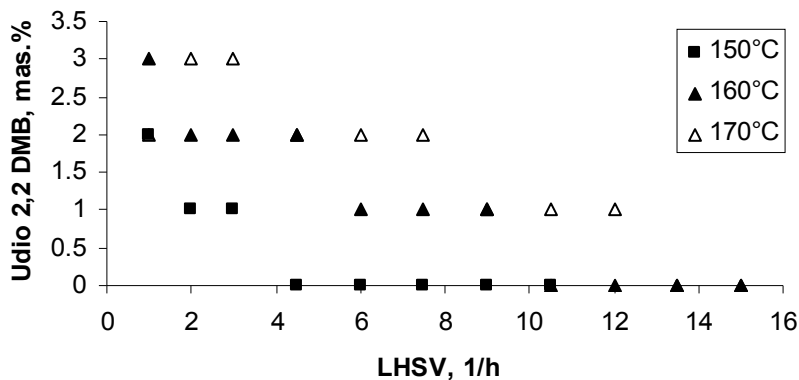


Slika 7: Utjecaj prostorne brzine (LHSV) na udio 3-metilpentana (3 MP) u produktu procesa izomerizacije *n*-heksana uz Pt/SO<sub>4</sub>-ZrO<sub>2</sub> katalizator pri temperaturama od 150 °C, 160 °C i 170 °C.

Izomer koji nastaje u najvećim količinama je 2 MP i čini oko 50 mas. % ukupne količine nastalih izomera. Udio 2 MP u produktu pri 160 °C i 170 °C i niskim vrijednostima LHSV iznosi oko 25 mas. % (slika 6). Izomer 3 MP nastaje u nešto manjim količina i čini oko 35 mas. % ukupne količine nastalih izomera. Najviše 3 MP dobiveno je pri 170 °C i niskom LHSV u iznosu od 17 mas. % u produktu (slika 7).



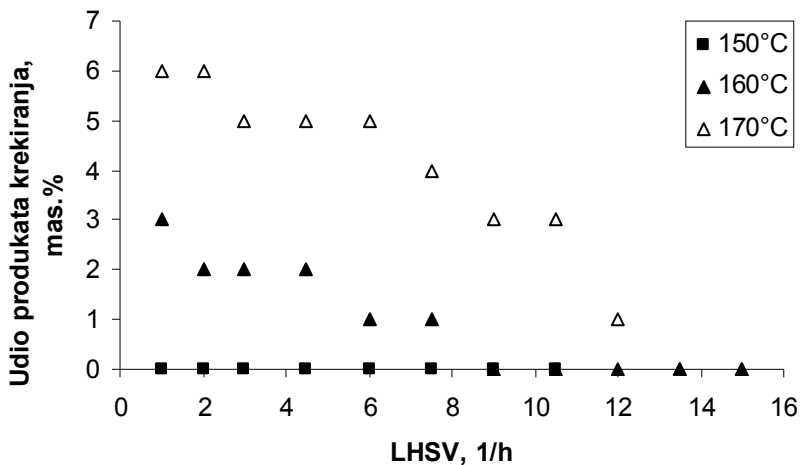
Slika 8: Utjecaj prostorne brzine (LHSV) na udio 2,3-dimetilbutana (2,3 DMB) u produktu procesa izomerizacije *n*-heksana uz Pt/SO<sub>4</sub>-ZrO<sub>2</sub> katalizator pri temperaturama od 150 °C, 160 °C i 170 °C



Slika 9: Utjecaj prostorne brzine (LHSV) na udio 2,2-dimetilbutana (2,2 DMB) u produktu procesa izomerizacije *n*-heksana uz Pt/SO<sub>4</sub>-ZrO<sub>2</sub> katalizator pri temperaturama od 150 °C, 160 °C i 170 °C



Spojevi 2,2 DMB i 2,3 DMB, koji u najvećoj mjeri doprinose oktanskom broju, nastaju u najmanjim količinama i čine ukupno manje od 15 mas. % ukupne količine nastalih izomera. Kako je prikazano na slikama 8 i 9, konverzije ovih spojeva se ne mijenjaju značajnije s porastom temperature, te čine oko 5 mas. % produkta. Do pada konverzije, kao i kod ostalih izomera dolazi s porastom LHSV vrijednosti. Reakcije kreiranja prisutne su pri vrijednostima temperature iznad 160 °C i prostornim brzinama ispod 12 h<sup>-1</sup> (slika 10). Pri 170 °C i visokim vremenima zadržavanja sirovine u sloju katalizatora produkti kreiranja dostižu vrijednosti od 6 mas. % u produktu.



Slika 10: Utjecaj prostorne brzine (LHSV) na udio produkata kreiranja u produktu procesa izomerizacije *n*-heksana uz Pt/SO<sub>4</sub>-ZrO<sub>2</sub> katalizator pri temperaturama od 150 °C, 160 °C i 170 °C

## 5. Zaključak

Cirkonij sulfatni katalizatori u procesu C5/C6 izomerizacije su u posljednjih nekoliko godina pobudili pažnju najviše zbog svojstava visoke učinkovitosti i niske osjetljivosti na nečistoće u sustavu. Ovim radom pokušao se dati doprinos razumijevanju načina na koji odabrani procesni parametri (temperatura i prostorna brzina) utječu na konverziju i raspodjelu produkata procesa izomerizacije *n*-heksana uz Pt/SO<sub>4</sub>-ZrO<sub>2</sub> katalizator.

Na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije dizajnirana je i izrađena aparatura za istraživanje katalitičkih konverzijskih procesa ugljikovodičnih smjesa uz prisutnost vodika. Dobiveni rezultati pokazuju da konverzija *n*-heksana u njegove izomerne spojeve raste porastom temperature u istraživanom području od 150 do 170 °C, uz smanjenje LHSV, te je najveća konverzija dobivena pri 170 °C i LHSV vrijednosti od 1 h<sup>-1</sup> u iznosu od 63 mas. %.

U uvjetima najveće konverzije primijećen je i najveći udio lakših ugljikovodika u produktu nastalih reakcijama krekiranja, u iznosu od 6 mas. %. Analizom sastava nastalog produkta pokazalo se da metilpentani (2 MP i 3 MP) ukupno čine 85 mas. % nastalih izomera, te da je njihov udio u produktu najveći pri uvjetima najveće konverzije. Dimetilbutani (2,2 DMB i 2,3 DMB) ukupno čine 15 mas. % nastalih izomera, te njihov udio u produktu ne ovisi o temperaturi, već samo o LHSV. Najveći udio dimetilbutana u produktu dobiven je pri najnižoj vrijednosti LHSV od  $1 \text{ h}^{-1}$ , a iznosi 3 mas. % za 2,2 DMB i 6 mas. % za 2,3 DMB.

Ovim radom dokazana je visoka učinkovitost cirkonij-sulfatnih katalizatora, te će nastavak istraživanja ovog katalizatora obuhvaćati daljnje istraživanje utjecaja procesnih parametara na prinose i sastav produkata, kao i postavljanje kinetičkog modela u svrhu boljeg opisivanja i optimizacije procesa izomerizacije.

### Literatura

1. Jones D.S., Pujadó P.R., *Handbook of Petroleum Processing*, Springer, Dordrecht, 2006.
2. Leprince P., *Conversion Process, Part 3*, TECHNIP, Paris, 2001.
3. Anderson G.C., Rosin R.R., Stine M.A., Hunter M.J., *New Solutions for Light Paraffin Isomerization*, UOP LCC, 2004.
4. Deak V., Rosin R., Sullivan D.K., *Tutorial: Light Naphta Isomerization*, UOP LCC, 2008.
5. Løften T., *Catalytic Isomerization of Light Alkanes*, Doctoral Thesis, Trondheim, 2004.
6. Weitkamp J., Jacobs P.A., Martens J.A., Isomerization and Hydrocracking of C9 through C16 n-Alkanes on Pt/HZSM-5 Zeolite, *Applied Catalysis*, 8, 123-141, 1983.
7. Föttinger K., Kinger G., Vinek H., In situ IR Investigation of n-Hexane Isomerization over Pt Containing Sulfated Zirconia, *Applied Catalysis A: General*, 266, 195-202, 2004.

UDK	ključne riječi	key words
665.656.2	izomerizacija C5/C6 u razgranate alifate	isomerisation C5/C6 to branched chains
665.658.2	hidrogenacija	Hydrogenation
66.097.3	katalizator Pt/SO4-ZrO2	Pt/SO4-ZrO2 catalyst
66.097.36	postojanost katalizatora na trovanje	catalyst poisoning resistance
66-94	protok tekuće šarže na sat	liquid hourly space flow velocity LHSV
66-97	temperatura postupka	process temperature

### Autori

Tamara Adžamić<sup>1</sup>, dipl. ing., tadzamic@fkit.hr

dr. sc. Marko Mužić<sup>1</sup>, mmuzic@fkit.hr

Zoran Adžamić<sup>2</sup>, dipl. ing., zoran.adzamic@ina.hr

dr. sc. Katica Sertić-Bionda<sup>1</sup>, red. prof., kserti@fkit.hr,

<sup>1</sup>Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, HR-10000 Zagreb

<sup>2</sup>INA Industrija nafte d.d., Lovinčićeva b.b., HR-10000 Zagreb

**Primljeno:** 30.11.2010.

**Prihvaćeno:** 15.12.2010.