

Dubravko Polanec, Katica Sertić Bionda, Zoran Adžamić, Marko Mužić

ISSN 0350-350X

GOMABN 51, 4, 290-297

Izvorni znanstveni rad / Original scientific paper

UTJECAJ BENZENA NA PROCES IZOMERIZACIJE n-HEKSANA NA $Pt/SO_4^{2-}/ZrO_2$ KATALIZATORU

Sažetak

Izomerizacijom n-heksana dobivaju se izomeri s visokim vrijednostima oktanskog broja koji se, kao ekološki prihvatljive komponente, koriste za namješavnje motornih benzinskih goriva. Jedan od modernih katalizatora koji se koristi u rafinerijskim procesima izomerizacije je $Pt/SO_4^{2-}/ZrO_2$ katalizator čija katalitička aktivnost ovisi o sastavu sirovine i procesnim uvjetima u sustavu. Povećana potražnja za derivatima nafte u posljednjih nekoliko godina dovodi do potrebe za obradom sirovine manje kvalitete, sa sadržajem spojeva koji negativno utječu na kinetiku i termodinamiku procesa. U ovom radu je proučavan utjecaj sadržaja benzena na proces izomerizacije n-heksana. Kao sirovina za proces pripravljane su otopine benzena u n-heksanu u masenom udjelu od 1, 2, 3 i 4 %. Temperaturni raspon u kojem su vođena ispitivanja je 130-170 °C. Kao dodatni parametri čijom se promjenom pratila učinkovitost procesa bili su omjer vodika kao plina nosioca i sirovine, te prostorna brzina protoka sirovine, odnosno volumni protok sirovine po volumenu katalizatora (eng. LHSV). Dobiveni rezultati ukazuju na smanjenje konverzije n-heksana s povećanjem udjela benzena u sirovini, poglavito pri nižim temperaturama i višim vrijednostima prostornih brzina i omjera vodika i sirovine.

1. Uvod

Povećanje broja vozila diljem svijeta, u posljednjih 20 godina kao posljedicu donosi porast potrošnje motornih goriva, a samim time je i onečišćenje okoliša u stalnom porastu. Izgaranjem motornih goriva nastaju štetni ugljikovi, dušikovi i sumporovi spojevi koji odlaze u atmosferu. Zbog tog razloga donose se sve stroži zakonski propisi koji zahtijevaju što manji sadržaj neželjenih spojeva pri izgaranju goriva u benzinskim i dizelovim motorima. Kao rješenje za postizanje zahtijevane kvalitete goriva nameću se procesi obrade motornih goriva kojima se povećava kvaliteta proizvoda, te smanjuje štetni utjecaj na okoliš, kao i na motor vozila. Jedan od načina poboljšanja kvalitete motornih goriva je proizvodnja visoko oktanskih benzina u procesu izomerizacije, odnosno konverzijom n-parafina u izo-parafine u frakciji lakog benzina vrelišta do 80 °C¹. Cilj ovog rada je opisati utjecaj početnog sadržaja benzena u sirovini za izomerizaciju, ispitati međusobne odnose ostalih parametara na konverziju, te odrediti optimalne uvjete za provedbu procesa.

1.1 Proces C_5/C_6 izomerizacije

C_5/C_6 izomerizacija je proces kojim se niskooktanski ravnolančani n-pentan pretvara u visooktanski izomer i-pentan, a heksani s relativno ravnim lancem (n-heksan, 2-metilpentan i 3-metilpentan) pretvaraju u razgranate oblike s dvostrukim bočnim lancima (2,2-dimetilbutan i 2,3-dimetilbutan). Reakcije izomerizacije su blago egzotermne, reverzibilne reakcije, ograničene termodinamičkom ravnotežom. Budući da je udio heksana u sirovini veći i reakcije izomerizacije heksana teku teže od pentana, konverzija heksana se uzima 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 mogu se dobiti 4 oblika izo-heksana: 2-metilpentan (2-MP), 3-metilpentan (3-MP), 2,3-dimetilbutan (2,3-DMB) i 2,2-dimetilbutan (2,2-DMB). Prva tri oblika izo-heksana nastaju vrlo lako i predstavljaju intermedijere na putu nastanka najrazgranatijeg i najpoželjnijeg izomera 2,3-dimetilbutana. Molekula je utoliko stabilnija, ukoliko ima razgranatiji oblik u prostoru, te je za postizanje stabilnosti potrebna veća energija nastajanja koju treba uložiti u sam proces. Zbog tog je razloga formiranje 2,3-dimetil-butana iz intermedijera najsporija od svih reakcija izomerizacije C_5/C_6 parafina, s najvišom vrijednosti energije aktivacije.¹

Temperatura pri kojoj se odvijaju reakcije izomerizacije je parametar koji ima najveći utjecaj na prinose i sastav produkta: izomerizat-benzina. S obzirom na to da su reakcije izomerizacije blago egzotermne, proces C_5/C_6 izomerizacije s gledišta termodinamičke ravnoteže, ima veću reakcijsku učinkovitost pri nižim temperaturama. Međutim, pri takvim uvjetima reakcija je kinetički ograničena zbog sporije brzine reakcije, te daljnjim snižavanjem temperature dolazi do smanjenja udjela reakcija izomerizacije zbog nedovoljne količine energije prisutne u sustavu potrebne za početak odvijanja reakcija. Pri višim temperaturama, veća je brzina reakcije, no iscrpak na izo-spojevima je manji zbog termodinamičkog ograničenja reakcije, odnosno ravnoteža je pomaknuta prema stvaranju ravnolančanih ugljikovodika, a ne njihovih izomernih komponenti².

Reakcije izomerizacije provode se uz prisutnost katalizatora. Za proces izomerizacije koristi se katalizator koji je aktivan kod nižih temperatura, pri kojima termodinamička ravnoteža pogoduje stvaranju parafina s bočnim lancima. Otkriće difunkcijskih katalizatora prije svega za potrebe procesa katalitičkog reformiranja, dalo je logične smjernice za razvoj procesa izomerizacije. Težnja za sve boljom kvalitetom i većim količinama motornih benzina bila je pokretač daljnjeg razvoja ovog procesa. Difunkcijski katalizatori imaju dva ili više različitih katalitički aktivnih centara. Mogu se sastojati od dviju ili više faza različitog djelovanja, ili od jedne faze s više aktivnih centara različitog katalitičkog djelovanja, kao što je slučaj kod zeolita.³

Difunkcijski katalizatori koji se koriste u procesu C_5/C_6 izomerizacije su klorirani aluminijev oksid, cirkonij-sulfat, te zeolitni katalizatori. Frakcije lakog benzina ovisno o polaznoj sirovini sadržavaju različite udjele benzena i cikloparafina. U većini slučajeva njihovo odvajanje nije ekonomski opravdano, stoga se obrađuju (desulfurizacija, zasićenje benzena, izomerizacija) zajedno s ostalim frakcijama.

Kako bi se osiguralo zasićenje benzena i izomerizacija ravnolančanih i cikloparafina u jednom procesnom stupnju, potrebna je posebna konfiguracija procesa i katalizator. Paralelno sa reakcijama izomerizacije mogu se odvijati reakcije hidrogenacije benzena do cikloheksana i njegove izomerizacije u metil-ciklopentan ili čak i reakcije otvaranja prstena kojim se dobijaju parafinske komponente. Nadalje, na katalizatorima izražene kiselosti energija adsorpcije aromata i cikloparafina znatno je viša od energije ravnolančanih i jednostruko razgranatih parafina, čime negativno utječu na proces izomerizacije tih spojeva. Iscrpak na kapljevitim produktima se povećava jer benzen inhibira reakcije hidro-kreiranja. Oktanski broj smjese produkata je viši u odnosu na smjesu prije procesa izomerizacije. Uočeno je da povećanjem sadržaja benzena u polaznoj smjesi dolazi do postupnog smanjivanja u rastu vrijednosti oktanskog broja smjese produkata, odnosno oktanski broj poprima manje vrijednosti od očekivane. To je posljedica dva suprotna učinka. Zbog prisutnosti benzena stvara se manja količina izoparafina iz n-heksana zbog njegovog inhibitorskog djelovanja, a oktanski brojevi smjese ciklo-heksana (nastalog iz benzena) i metil-ciklopentana su viši od oktanskog broja smjese izoparafina nastalih izomerizacijom. Rezultati su pokazali da su sulfonirani metal-oksidi katalizatori pogodni za istodobnu hidrogenaciju benzena i izomerizaciju cikloparafina i frakcija lakog benzina. Prije procesa poželjno je odrediti cikloheksan/ metil-ciklopentan omjer u smjesi kako bi konačna koncentracija cikloheksana (iz početne smjese i nastalog hidrogenacijom) bila viša od ravnotežne pri danim uvjetima, što za posljedicu ima izomerizaciju dijela cikloheksana u oktanski vrijedniji metil-ciklopentan.⁴

2. Eksperimentalni dio

2.1 Materijali

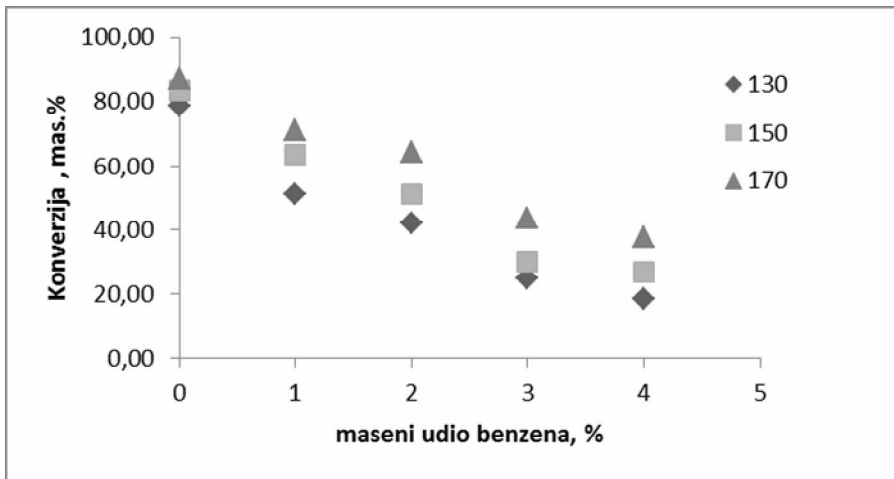
Kao sirovina u provedbi procesa izomerizacije korišten je n-heksan (puriss., $\geq 95\%$) kojem se dodavao benzen (puriss., min 99,7).

2.2 Aparatura

Aparatura za izomerizaciju dizajnirana je i nalazi se na Zavodu za tehnologiju nafte i petrokemiju Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Aparatura je konstruirana za provedbu eksperimenata na kontinuiranom procesu izomerizacije u sloju čvrstog nepokretnog katalizatora, uz prisutnost vodika. Sastoji se od sustava za vodik, sustava za sušenje sirovine, pumpe za doziranje sirovine, cijevnog reaktora s hladnjakom izlaznog toka reaktora, slop-posude i visokotlačnog separatora. Aparatura je opremljena procesnim kontrolerom, iznimno preciznom mjernom i regulacijskom tehnikom, te odgovarajućim računalnim programom koji osigurava jednostavno rukovanje i upravljanje aparaturom. Detaljan opis i shema aparature navedeni su u prethodno objavljenom radu⁵. Analiza produkata nakon procesa izomerizacije provedena je metodom plinske kromatografije. Metoda se temelji na fizičkom razdvajanju komponenti između pokretne (mobilne) i nepokretne (stacionarne) faze unutar kromatografske kolone. U ovom radu korišten je plinski kromatograf s plameno-ionizacijskim detektorom.

3. Rezultati i rasprava

Utjecaj udjela benzena u početnoj smjesi od 0, 1, 2, 3 i 4 mas.% na konverziju n-heksana u procesu izomerizacije na Pt/SO₄²⁻/ZrO₂ katalizatoru pri 130 °C, 150 °C i 170 °C, prikazan je slikom 1. Proces je vođen pri volumnom protoku sirovine preko katalizatora (LHSV) od 2 h⁻¹, te omjeru vodika i sirovine H₂/HC = 6. Iz grafičkog prikaza vidljivo je da se porastom udjela benzena u sirovini konverzija smanjuje. Pri istim uvjetima, razlike između postignute konverzije za čisti n-heksan, te n-heksan sa sadržajem benzena od 4 mas.% iznose između 50-60 %, ovisno o temperaturi. Najveća razlika u konverzijama je između 0 mas.% i 1 mas.% benzena u sirovini, dok je razlika između 3 mas.% i 4 mas.% na svim temperaturama gotovo zanemariva. Također se može uočiti kako procesu izomerizacije pogoduje viša temperatura, gdje su uočene najviše vrijednosti konverzije. Iz ovih rezultata može se zaključiti kako je utjecaj sadržaja benzena iznimno velik, te da je vrlo važno dobro poznavati sastav sirovine koja ulazi u proces izomerizacije kako bi se mogli optimirati uvjeti vođenja procesa.

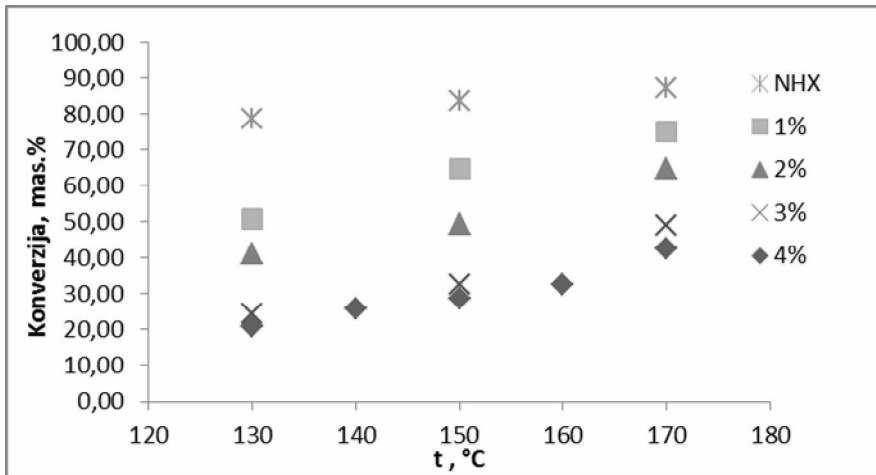


Slika 1: Utjecaj sadržaja benzena na konverziju n-heksana pri različitim temperaturama (H₂/HC = 6 mol mol⁻¹, LHSV = 2 h⁻¹)

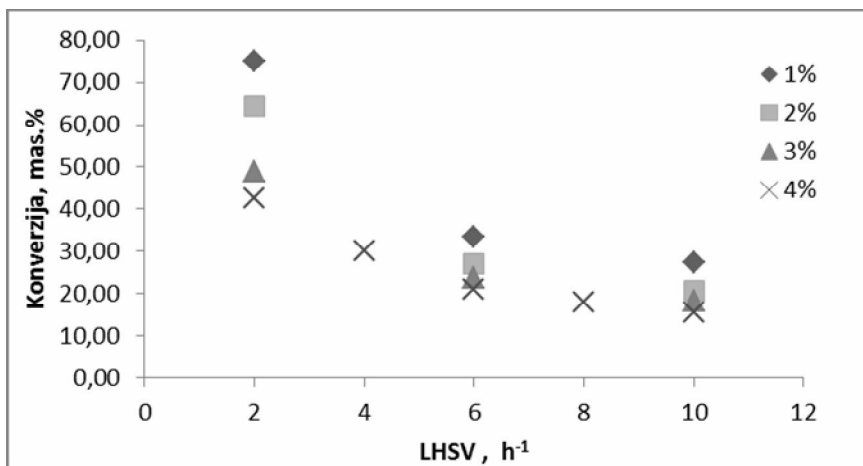
Iako katalizator ima mogućnost istovremene hidrogenacije benzena, te izomerizacije komponenti u smjesi, malo smanjenje sadržaja benzena u početnoj sirovini, može dovesti do poboljšanja kvalitete produkta, a time i do novčanih i energetskih ušteda.

Slika 2 prikazuje utjecaj temperature na konverziju čistog n-heksana (NHX), te za različite masene udjele benzena u početnoj sirovini, za proces vođen pri prethodno navedenim uvjetima. Kao što je već utvrđeno, povišenjem temperature povećava se iscrpak na izomerima n-heksana. Takvi rezultati su u skladu s teorijom, prema kojoj iako su reakcije izomerizacije egzotermne, zbog kinetičkog ograničenja su potrebne više temperature kako bi proces bio ekonomski isplativ.

Naime, pri višim temperaturama molekule su pokretljivije čime se pospešuje broj sudara, a također je molekulama lakše premostiti barijeru energije aktivacije.



Slika 2: Utjecaj temperature na konverziju n-heksana za različite sadržaje benzena u sirovini ($H_2/HC = 6 \text{ mol mol}^{-1}$, $LHSV = 2 \text{ h}^{-1}$)

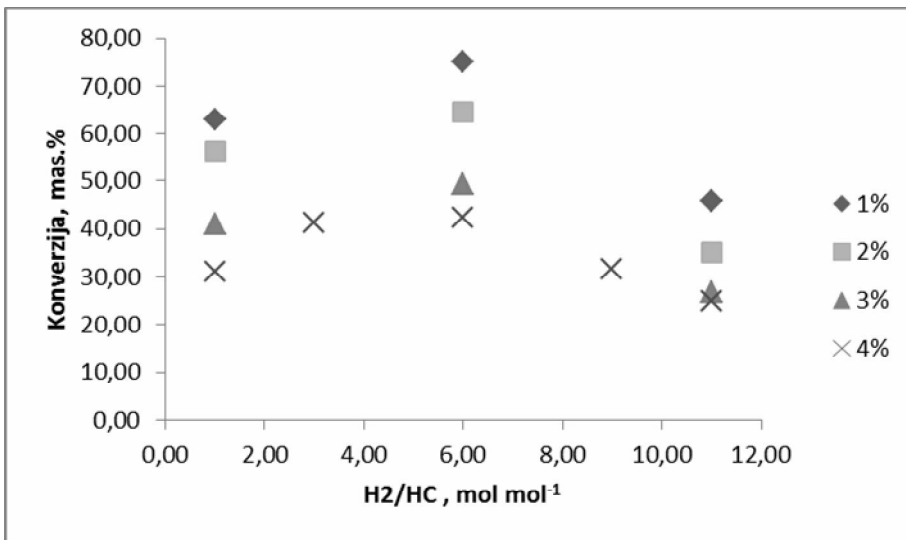


Slika 3: Utjecaj prostorne brzine na konverziju n-heksana za različite sadržaje benzena u sirovini ($t = 170 \text{ °C}$, $H_2/HC = 6 \text{ mol mol}^{-1}$)

Na slici 3 uočava se negativan utjecaj povećavanja prostorne brzine na proces izomerizacije. Vidljivo je da se najbolji rezultati postižu pri najnižoj vrijednosti LHSV = 2 h^{-1} . Nadalje, nakon naglog smanjenja konverzije između vrijednosti LHSV = 2 h^{-1}

i $LHSV = 6 \text{ h}^{-1}$, daljnjim povećanjem prostorne brzine, odnosno protoka sirovine, utjecaj je gotovo zanemariv u svim slučajevima, neovisno o početnom sadržaju benzena u sirovini. Ovi rezultati potkrepljuju činjenicu da dulje vrijeme kontakta između sirovine i katalizatora rezultira boljom kvalitetom produkta, odnosno većim iscrpkom na izomernim komponentama.

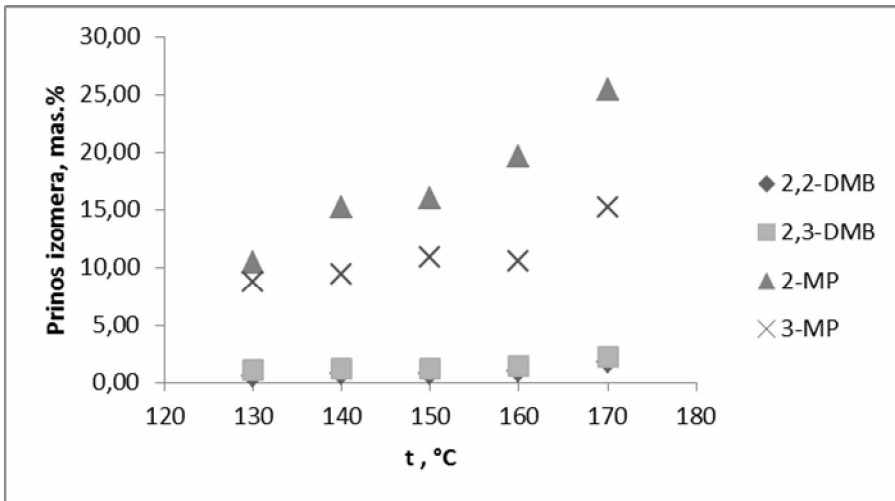
Slikom 4 prikazan je utjecaj omjera vodika i sirovine na konverziju n-heksana za različite masene udjele benzena u sirovini od 1 - 4 %. Ostali parametri procesa bili su na literaturno optimalnoj razini. Vidljivo je da se maksimum konverzije u procesu postiže pri vrijednosti omjera vodika i sirovine $H_2/HC = 6$. Naknadnim povećanjem ili smanjenjem omjera, dolazi do smanjenja konverzije, poglavito pri višim vrijednostima omjera. Na slici 4 također se može uočiti da se utjecaj omjera vodika i sirovine na konačnu konverziju u procesu smanjuje kako se povećava sadržaj benzena u sirovini.



Slika 4: Utjecaj omjera H_2/HC na konverziju n-heksana za različite udjele benzena u sirovini ($t = 170 \text{ }^\circ\text{C}$, $LHSV = 2 \text{ h}^{-1}$)

Slikom 5 prikazan je utjecaj temperature na prinose pojedinih produkata izomerizacije n-heksana za sirovinu s početnim udjelom benzena od 4 mas.%. Iz prikazanih rezultata očito je da je najzastupljeniji izomer 2-metilpentan, zatim 3-metilpentan, dok su 2,2-dimetilbutan i 2,3-dimetilbutan zastupljeni u manjem iznosu. Ovakvi rezultati prate teorijska razmatranja prema kojima je nastajanje 2-metilpentana najbrži stupanj reakcije, kojeg slijede nastajanje 2-metilpentana, a zatim 2,3-dimetilbutana. Nastajanje 2,2-dimetilbutana najsporiji je proces od svih navedenih, stoga je smjesa produkata najsiromašnija tim spojem.

Vidljivo je da temperatura gotovo nema utjecaj na nastajanje ovog spoja, osim na najvišoj vrijednosti, čime se najvjerojatnije blago pogoduje kinetici procesa. Količina 2-metilpentana stalno raste povišenjem temperature, dok je kod 3-metilpentana taj skok najizraženiji pri najvišoj temperaturi.



Slika 5: Utjecaj temperature na prinose izomera n-heksana ($w(\text{benzen}) = 4 \text{ mas.}\%$, $\text{LHSV} = 2 \text{ h}^{-1}$, $\text{H}_2/\text{HC} = 6$)

4. Zaključak

U ovom radu je istraživao utjecaj najvažnijih procesnih parametara na proces izomerizacije n-heksana uz prisutnost cirkonij sulfat katalizatora najnovije generacije. Utvrđeno je da benzen ima znan negativan utjecaj u reakcijama izomerizacije n-heksana. Mala količina benzena u procesnoj smjesi rezultira znatnim smanjenjem vrijednosti konverzije u odnosu na čisti n-heksan. Daljnjim povećanjem udjela benzena u smjesi konverzija se dodatno smanjuje. Benzen ima višu energiju adsorpcije u odnosu na n-heksan, te zauzima aktivna mjesta na katalizatoru gdje se odvijaju reakcije hidrogenacije benzena, a zatim i izomerizacije nastalih cikloparafina, što za posljedicu ima manji iscrpak na metilpentanima i dimetilbutanima, dok se povećava udio cikloparafina u smjesi produkata. Metilpentani su najzastupljeniji izomeri u smjesi produkata nakon procesa izomerizacije. Porastom temperature (u istraživanom temperaturnom području od 130-170 °C) raste konverzija n-heksana.

Porastom prostorne brzine, konverzija n-heksana se smanjuje. Ispitivanja su potvrdila da je optimalna vrijednost prostorne brzine $\text{LHSV} = 2 \text{ h}^{-1}$, što je najniža vrijednost u ispitivanom intervalu (2-10 h^{-1}). Iz toga se može zaključiti da porastom vremena kontakta sirovine i katalizatora konverzija raste. Omjer vodika i sirovine H_2/HC uvelike doprinosi krajnjem rezultatu konverzije n-heksana.

Na temelju ovih eksperimenata može se zaključiti da je optimalna vrijednost omjera H_2/HC jednaka 6. Povećanjem ili smanjenjem te vrijednosti utvrđeno je da se konverzija smanjuje. Za sve parametre je utvrđeno da se njihov utjecaj smanjuje povećanjem masenog udjela benzena u sirovini, te da je sadržaj benzena faktor koji najviše utječe na proces.

Literatura

1. Sertić Bionda, K., Procesi prerade nafte, predavanja, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2006.
2. Yasakova, E. A., Sitdikova, A. V., Achmetov, A. F., Tendency of Isomerization Process Development in Russia and Foreign Countries, Oil and Gas Business, 2010.
3. Kovačić, T., Andričić, B., Kataliza, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2010.
4. Z., Szoboszlai, J., Hancsók, Investigation of benzene and cycloparaffin containing hexane fractions skeletal isomerization on Pt/sulphated metal-oxide catalyst, ICheaP-9, 9th International Conference on Chemical & Process Engineering, Rome, 2009.
5. Tamara Adžamić, Marko Mužić, Zoran Adžamić, Katica Sertić-Bionda, *Goriva i maziva*, 50 (2011) 2-21.

Ključne riječi: izomerizacija, benzen, $Pt/SO_4^{2-}/ZrO_2$ katalizator, konverzija

Autori

Dubravko Polanec¹, Katica Sertić-Bionda¹, Zoran Adžamić², Marko Mužić²

¹Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, 10000 Zagreb, Hrvatska

²INA-Industrija nafte d.d., I. Lovinčića b.b., 10000 Zagreb, Hrvatska

Primljeno

5.10.2012.

Prihvaćeno

30.10.2012.