

УДК 54.128:547.52/59

Г. Д. ЗАКУМБАЕВА, А. Ж. КУБАШЕВА, Н. Ф. ТОКТАБАЕВА

ПОЛУЧЕНИЕ АЛКИЛАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ ПРЕВРАЩЕНИИ СМЕСИ ЛЕГКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Синтезирован полифункциональный цеолитсодержащий катализатор превращения смеси $C_5 - C_6$ алканы + $C_2 - C_3$ олефины, позволяющий с высоким выходом (70,2–78,9 %) получать концентрат ароматических соединений. Продукт характеризуется низким содержанием бензола. Модельные соединения представляют интерес для процессов нефтехимического синтеза, а концентрат используется в качестве высокооктановой добавки при компаудировании бензина.

Алкилат-бензин в промышленности получают путем алкилирования изобутана н-бутенами в присутствии концентрированной серной кислоты, отходы этого процесса экологически опасны. Расширение источников исходного сырья и переход на применение гетерогенных катализаторов является актуальной задачей, решение которой важно с экономической точки зрения, особенно при использовании реального сжиженного нефтяного газа.

В качестве высокооктановой добавки при компаудировании моторного топлива вместо алкилат-бензина можно применять концентрат ароматических углеводородов (толуол, этилбензол, ксилолы), содержание которых в топливе, согласно стандарту Евро – 4, составляет 35 %.

Направление процесса превращения легких углеводородов в ароматические соединения зависит от природы катализатора и условий ведения реакции [1,2]. Немаловажную роль играет состав исходного перерабатываемого сырья. Газы с установок термического и каталитического крекинга, состоящие из C_3 - C_4 -алканов, сжиженный нефтяной газ, содержащий небольшие примеси метана и олефинов, - потенциальное сырье для получения жидких углеводородов [3].

Олефиновые фракции C_2 , C_3 и C_4 с установок каталитического крекинга в псевдооживленном слое часто сжигаются на факелах. Эти фракции можно использовать как сырье для получения бензиновых компонентов. Так, в процессе Полинафта [4] легкие олефины превращаются в бензин и реактивное топливо высокого качества.

Данная работа посвящена разработке новых гетерогенных полифункциональных катализаторов для процессов превращения смеси легких углеводородов в алкилароматические соединения. В работе использовали гранулированные

($d=1,0$ мм) цеолитсодержащие системы (HZSM), промотированные добавкой, повышающей кислотные свойства. В качестве матрицы и связующего выбран $Al(OH)_3$. Катализаторы испытывали в проточной установке при варьировании температуры (350-400°C), давления (0,1-1,5МПа) и скорости подачи сырья ($W_{этилена} = 100$ ч⁻¹, $W_{пентана} = 1,2 - 1,5$ ч⁻¹).

В качестве сырья исследовались искусственные смеси: пентан + этилен, пентан + пропилен, гексан + этилен, гексан + пропилен.

В табл. 1 представлены результаты процесса превращения смеси пентан+этилен на исходном (ЦК-1) и промотированных различной концентрацией добавки, усиливающих кислотные свойства (ЦФК-2, ЦФК-3, ЦФК-4) цеолитсодержащих катализаторов. При переработке смесей образуются газообразная и жидкая фазы. В газообразных продуктах реакции содержатся водород, метан, олефины нормального и изоостроения. Жидкая фаза состоит из н- и изо- C_5 - C_7 -алканов, бензола, толуола, этилбензола, ксилолов и C_{8+} углеводородов, соотношение продуктов зависит от условий реакции и состава исходного сырья.

Из табл. 1 следует, что при превращении смеси пентан+этилен на исходном катализаторе ЦК-1 при 350°C конверсия пентана составляет 95,6%, общий выход жидких продуктов - 26,4 %. В катализате обнаружены 12,1 % н- и – изо- C_5 - C_7 -углеводородов, 1,8 % бензола, 21,2 % толуола, 27,9 % этилбензола, 8,1 % ксилолов и 24,5 % C_{8+} . Этилен практически полностью вступает в реакцию. При повышении температуры от 350 до 400°C конверсия пентана увеличивается от 95,6 до 98,3 %, выход н- и изо C_5 - C_6 -алканов снижается от 12,1 до 0,7 %, а общий выход жидкого катализата возрастает от 26,4 до 46,4 %.

Таблица 1. Превращение смеси пентан + этилен на цеолитсодержащих катализаторах
(P = 0,1 МПа, W_{этилена} = 100 ч⁻¹, W_{пентана} = 1,2 – 1,5 ч⁻¹)

Катализатор	ЦК – 1		ЦФК - 2		ЦФК - 3		ЦФК – 4	
	350	400	350	400	350	400	350	400
T _{опыта} , °С								
Конверсия пентана, %	95,6	98,3	98,7	98,3	80,0	77,8	35,6	85,0
Состав жидкого катализата, % мас								
Н-пентан	4,4	1,7	1,3	1,7	20,0	22,2	64,4	15,0
Н- и изо-С ₅ -С ₆	12,1	0,7	–	–	8,4	14,7	27,2	13,0
Бензол	1,8	4,3	1,4	6,8	3,5	3,0	1,3	1,6
Толуол	21,2	28,2	23,0	35,3	24,3	15,1	4,0	12,0
Этилбензол	27,9	28,0	36,6	29,8	27,5	24,1	3,1	22,4
Ксилолы	8,1	9,5	9,2	10,6	7,8	10,8	0	4,5
ΣC ₈₊	24,5	27,6	28,5	15,8	8,5	10,1	0	31,5
Общий выход жидк. прод.	26,4	46,4	70,2	73,6	58,5	70,2	69,3	77,1
Состав газообразного катализата, % мас								
Метан,этан	2,3	7,0	1,7	6,3	1,5	6,5	3,7	3,6
Этилен	сл	2,0	0,3	0,4	0,2	0,1	24,7	25,5
Пропан	34,6	35,4	33,8	38,6	33,7	37,5	28,2	35,0
С ₃ -С ₄ олефины	1,6	3,1	сл	1,1	0,1	1,3	13,9	20,2
Н-, изо-бутан	61,4	52,4	64,2	53,6	64,5	54,6	29,5	15,7
* Выходы жидкого и газообразного катализата рассчитывались раздельно.								

На промотированном катализаторе ЦФК-2 конверсия пентана при 350°С составляет 98,7 %. В жидком катализате обнаружены 1,4 % бензола, 23,0 % толуола, 36,6 % этилбензола, 9,2 % ксилолов и 28,7 % C₈₊ углеводородов. В данных условиях этилбензол, толуол и углеводороды C₈₊ образуются в преобладающем количестве, при относительно низком выходе бензола (1,4 %) и ксилолов (9,2 %). Следует отметить, что на промотированном катализаторе в равных условиях наблюдается увеличение выхода жидкого катализата от 26,4 до 70,2 %. Катализатор ЦФК – 2 по своей активности и селективности при достаточно низкой температуре (350°С) представляет практический интерес при производстве высокооктановой добавки к бензину. Важным является низкое содержание канцерогенного бензола (1,4 %). Повышение температуры до 400°С приводит к значительному увеличению выхода бензола (6,8 %), толуола (35,3 %), ксилолов (10,6 %) и снижению образования этилбензола (29,8 %) и C₈₊ углеводородов (15,8 %). Общий выход жидкого катализата - 73,6 %.

С увеличением концентрации промотора в катализаторе ЦФК-3 снижается конверсия пентана от 98,7 до 80,0 % при 350°С. В катализате обнаружены бензол - 3,5 %, толуол - 24,3 %, этил-

бензол - 27,5 %, ксилолы - 7,8 % и C₈₊ - 8,5 %. Отмечено увеличение выхода н- и изо-С₅ – С₆ (8,4 %). Общий выход жидких продуктов составляет 58,5 %. При повышении температуры до 400°С увеличивается выход н- и изо-С₅-С₆ (14,7 %), C₈₊ (10,1 %), ксилолов (10,8 %) и снижается выход толуола (15,1 %) и этилбензола (24,1 %). Общий выход жидкого катализата - 70,2 %.

Дальнейшее увеличение концентрации промотора в составе катализатора (ЦФК-4) приводит к снижению конверсии пентана до 35,6 % (350°С). В жидком катализате содержатся н- и изо-С₅-С₆ (27,2%), количество ароматических углеводородов достигает минимального значения (1,3 % бензола, 4,0 % толуола, 3,1 % этилбензола). Общий выход катализата составляет 69,3 %. С повышением температуры до 400°С конверсия пентана увеличивается до 85,0 %. При этом возрастают выходы ароматических углеводородов при уменьшении образования н- и изо-С₅-С₆ до 13,0%. Общий выход жидкого катализата равен 77,1%. На рассмотренных катализаторах имеет место перераспределение водорода между продуктами процессов дегидрирования и гидрирования. В связи с этим в конечных продуктах водород присутствует в следовых количествах.

Из литературных данных известно, что октановое число ароматических углеводородов колеблется в пределах 97-107 пунктов и характеризует значительное повышение показателя преломления и понижение анилиновой точки бензинов. На изменении этих характеристик основан графический способ определения октанового числа бензинов [5]. По этому способу октановое число катализата, полученного на цеолитсодержащих катализаторах, составляет 88 пунктов.

Дифференциально-термический анализ исходного КЦ-1 (50,0 % ZSM – 50,0 % Al_2O_3) показывает наличие термического эффекта в области 380-550°C с максимумом пика при 450°C. После длительных испытаний содержание коксовых отложений в катализаторе составляет 8,6 %. Промотирование катализатора приводит к небольшому смещению пика в высокотемпературную область (450-600°C) с максимумом пика 500°C и некоторому снижению коксообразования до 8,2 %.

Таким образом, увеличение содержания промотора в составе катализатора смещает оптимальную температуру превращения смеси пентан + этилен в сторону более высоких значений. Исходя из полученных результатов, оптимальным катализатором превращения смеси пентан + этилен в ароматические углеводороды является ЦФК-2.

Изучено влияние молекулярной массы олефина и алкана на процесс превращения их смеси на оптимальном катализаторе (табл. 2). В интервале температур 350-400°C при превращении смеси пентан + этилен конверсия пентана составляет 98,7 – 98,3 %, при этом образуется 70,2-73,6 % жидких продуктов (табл. 1). Катализат характеризуется высоким содержанием толуола (23,0 - 35,3 %), этилбензола (36,6 - 29,8 %), углеводородов C_{8+} (28,5 – 15,8 %).

При переходе к смеси пентан + пропилен конверсия пентана при 350°C снижается от 98,7 до 80,1 %, общий выход жидкого катализата составляет 53,8 %. В жидких продуктах реакции содержатся 7,6 % n- и изо- алканов C_5 - C_6 , 2,2 % бензола, 18,8 % толуола, 25,7 % этилбензола, 7,0% ксилолов и 18,8 % C_{8+} . При повышении температуры до 400°C конверсия пентана увеличивается до 88,9 %. Общий выход жидких продуктов составляет 78,9 %. Наблюдается снижение выхода газообразных продуктов крекинга.

При переходе от смеси пентан+этилен к гексан + этилен наблюдается повышение темпера-

турного интервала максимальной конверсии от 350-400 до 400-450°C. При 400°C конверсия гексана составляет 82,3 %, общий выход жидких продуктов равен 50,1 %. В катализате обнаружено 4,0 % бензола, 27,2 % толуола, 29,0 % этилбензола, 7,8 % ксилолов и 14,3 % C_{8+} .

С ростом температуры до 450°C конверсия гексана увеличивается до 99,2%, общий выход жидких продуктов составляет 51,6 %. В катализате содержится 10,1 % бензола, 37,8 % толуола, 30,0 % этилбензола, 9,5 % ксилолов. Выход углеводородов C_{8+} снижается от 14,3 до 11,8 %.

При превращении смеси гексан + пропилен наблюдается дальнейшее повышение температуры начала образования жидких продуктов. При 450°C конверсия гексана составляет 66,9 %, общий выход жидких продуктов снижается до 31,7 %. В катализате обнаружено 7,7 % бензола, 23,0 % толуола, 16,4 % этилбензола, 4,2 % ксилола и 15,6 % C_{8+} . При повышении температуры до 500°C конверсия гексана достигает 99,8 %, отмечается значительное увеличение выхода толуола, этилбензола и C_{8+} (30,5; 28,9; 25,6% соответственно). Общий выход жидких продуктов не изменяется (31,6 %) (табл. 2).

Полученные данные показывают, что длина цепи алкана и олефина влияет на степень превращения смеси. С ростом молекулярной массы олефина снижается конверсия пентана и уменьшаются выходы практически всех углеводородов. При превращении смеси гексан + олефин значительно уменьшается общий выход жидких продуктов и преобладает направление крекинга с образованием C_1 - C_3 - алканов.

Для практических целей представляет интерес влияние давления на процесс превращения смеси алкан + этилен на оптимальном катализаторе ПФК-2. Из рис., а видно, что в интервале температур 300-450°C ($P=0,5$ МПа) конверсия гексана увеличивается от 18,7 до 99,0 % (350°C), далее оставаясь практически постоянной.

С ростом температуры от 300 до 400°C выход этилбензола и углеводородов C_{8+} увеличивается от 2,8 до 25,8 % и от 1,7 до 32,5 % соответственно, но при дальнейшем повышении температуры их выход снижается. С ростом температуры > 400°C выходы толуола и бензола монотонно увеличиваются от 0 до 26,5 % и от 4,2 до 10,1 % соответственно. Следует отметить, что при пре-

Таблица 2. Влияние молекулярной массы углеводорода на превращение смеси алкан +олефин на ЦФК-2
(P = 0,1 МПа, W_{этилена} = 100 ч⁻¹, W_{пентана} = 1,2 - 1,5 ч⁻¹)

Исходная смесь	Пентан + этилен		Пентан + пропилен		Гексан + этилен		Гексан + пропилен	
T _{опыта} , °С	350	400	350	400	400	450	450	500
K _{алкана} , % мас	98,7	98,3	80,1	88,9	82,3	99,2	66,9	99,8
Состав жидкого катализата*, % мас								
Н-пентан (н-гексан)	1,3	1,7	19,9	11,1	17,7	0,8	33,1	0,2
Н- и изо-C ₅ -C ₆	0	0	7,6	4,0	0	0	0	0
Бензол	1,4	6,8	2,2	4,4	4,0	10,1	7,7	7,1
Толуол	23,0	35,3	18,8	24,4	27,2	37,8	23,0	30,5
Этилбензол	36,6	29,8	25,7	27,6	29,0	30,0	16,4	28,9
Ксилолы	9,2	10,6	7,0	8,1	7,8	9,5	4,2	7,7
ΣC ₈₊	28,5	15,8	18,8	20,4	14,3	11,8	15,6	25,6
Σжидк. кат-та	70,2	73,6	53,8	78,9	50,1	51,6	31,7	31,6
Состав газообразного катализата*, % мас								
Водород	сл	сл	0,1	0,1	0,1	0,6	0,2	0,3
Метан+этан	1,7	6,3	1,2	3,5	5,0	18,7	15,5	16,8
Этилен	0,3	0,4	0,2	0,8	0,5	1,2	1,3	1,3
Пропан	33,8	38,6	31,3	32,6	30,9	43,2	47,4	41,6
C ₃ -C ₄ олеф.	сл	1,1	2,2	5,0	16,2	3,6	3,2	3,8
Н- и и-бутан	64,2	53,6	65,0	58,0	47,3	32,7	32,4	36,2
* Выходы жидкого и газообразного катализата рассчитывались раздельно.								

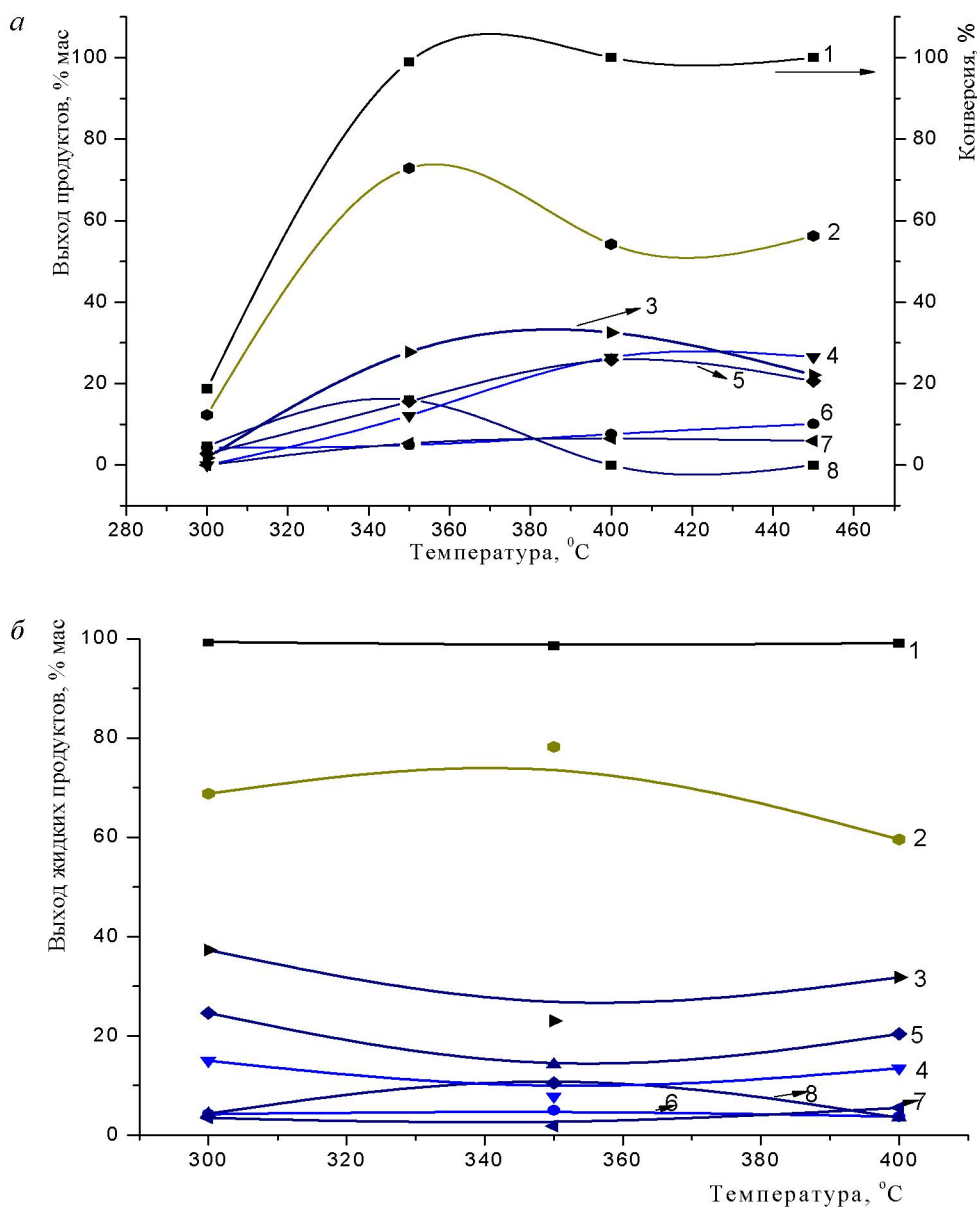
вращении смеси углеводородов под давлением образуется значительное количество изооктана (16,0 %) при 350°С. При повышении температуры от 300 до 350°С общий выход жидких продуктов увеличивается от 12,3 до 72,9 %, в дальнейшем снижаясь до 54,2-56,2 % с ростом температуры.

При повышении давления до 1,0 МПа конверсия смеси этилен + гексан максимальна (99 - 100 %) и не зависит от температуры. Выходы ксилола, толуола, этилбензола и C₈₊ проходят через минимум, соответствующий 350°С (рис., б). Содержание бензола и изооктана в катализате составляет 5,0 и 14,2 % соответственно. Общий выход жидких продуктов (78,2 %) максимален при 350°С.

Таким образом, повышение давления при превращении смеси алкан + олефин на оптимальном катализаторе ПФК – 2 позволяет снизить температуру на 100°С, и при 300°С (P=1,0-1,5 МПа) процесс идет с высокими выходами жидких продуктов, характеризующимися малым количеством бензола и значительным содержанием изооктана, ароматических соединений и углеводородов C₈₊. Найдены оптимальные условия для производства моторного топлива с высоким со-

держанием изооктана (16,0 %), а также ароматических углеводородов: T = 350°С, P = 0,5 МПа, W = 0,4 ч⁻¹. В этих условиях конверсия гексана составляет 99,0 %, общий выход жидкого катализата – 72,9 %. При 300°С этилен менее эффективно вступает в процесс алкилирования, особенно при давлении, равном 0,5 МПа. Это подтверждается низкими выходами изооктана (4,6 %), этилбензола (2,8 %), углеводородов C₈₊ (1,7 %). В продуктах реакции не были обнаружены толуол и ксилолы. Анализ состава газообразных продуктов показывает, что в оптимальных условиях ведения процесса этилен практически полностью вступает в реакцию алкилирования промежуточных поверхностно-активных комплексов, образующихся при адсорбции, крекинге и дегидроциклизации гексана. Остаточное содержание этилена - 0,8 %. Все выше перечисленные алифатические и ароматические соединения являются продуктами алкилирования изоалканов и бензола этиленом.

Жидкий катализат является алкилароматической фракцией с октановым числом 93,9 и плотностью 754 кг/м³ [6]. Высокооктановая добавка используется в определенных соотноше-



Влияние температуры на конверсию смеси гексан+этилен и выходы жидких продуктов
(*a* – $P=0,5$ МПа; *b* – $1,0$ МПа): 1 – конверсия гексана; 2 – общий выход жидких продуктов; 3 – выход C_8H_{18} ;
4 – толуола; 5 – этилбензола; 6 – бензола; 7 – ксилола; 8 – изооктана

ниях при компаудировании легких бензиновых фракций, в результате чего получают топливные композиции со сниженной испаряемостью и с октановым числом не менее 76, удовлетворяющие требованиям ГОСТ по всем параметрам.

При исследовании физико-химических свойств синтезированных катализаторов показано, что с увеличением содержания промотирующей добавки удельная поверхность и пористость катализаторов снижается от 295,1 до 246,9 м²/г и от 0,27 до 0,24 см³/г соответственно.

Для выяснения природы активных центров на поверхности цеолитсодержащих катализаторов проведено ИК – спектроскопическое исследование адсорбции тестовой молекулы аммиака. На поверхности катализаторов присутствуют кислотные центры различной природы: протонодонорные (БКЦ) и электроакцепторные (ЛКЦ). Соотношение количества этих центров меняется в зависимости от состава катализатора. На непрототированном катализаторе ЦК-1 (50,0 % HZSM – 50,0 % Al_2O_3) присутствуют БКЦ в пре-

обладающем количестве, по сравнению с ЛКЦ. На промотированных катализаторах количество БКЦ существенно снижается и прослеживается тенденция к уменьшению их силы. В этих условиях наблюдается увеличение количества ЛКЦ, и их концентрация начинает превалировать.

Из изложенного однозначно следует вывод о том, что определяющим фактором повышения активности катализатора является его химический состав, который достигается путем введения промотирующей добавки.

Увеличение каталитической активности при переходе от непромотированного катализатора к промотированному объясняется ослаблением брэнстедовской кислотности и усилением льюисовской кислотности, что согласуется с литературными данными [7].

Электронномикроскопические исследования исходного цеолита показывают множество нерастворимых фаз. При промотировании цеолита появляются оксидные фазы ($d=10-20$ нм) и дисперсные фазы, образующиеся при взаимодействии промотора с матрицей (Al_2O_3), размером 6-8 нм. К дисперсным фазам также относятся самостоятельные фазы - кристаллы промотора ($d=6-8$ нм), которые присутствуют в избыточном количестве и это, по-видимому, приводит к усилению льюисовской кислотности. Синтезированные катализаторы представляют собой наноразмерные системы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Закумбаева Г.Д., Токтабаева Н.Ф., Горбачева Л.В., Кубашева А.Ж. Каталитический процесс превращения легких углеводородов в компоненты моторного топлива // Доклады НАН РК. 2002. № 5. С. 53-57.
2. Токтабаева Н.Ф., Закумбаева Г.Д., Смагулов Р.С., Туктин Б. Превращение C_2-C_4 -алканов на наноструктур-

ных цеолитсодержащих катализаторах, промотированных цинком // Известия НАН РК. 2006. № 4. С. 10-13.

3. Каратун О.Н., Дорогоочинский А.З. Использование пропан-пропиленовой фракции процесса каталитического крекинга для получения высокооктановых компонентов автомобильных топлив // Нефтепереработка и нефтехимия. 1998. С. 27-29.

4. Лепаж Жан-Поль, Селезнев Ю.Л. Как получить прибыль от газов процессов нефтепереработки // Нефтепереработка и нефтехимия. 1998. С. 3-7.

5. Колесников С.И., Колесников И.М. Графическое определение октанового числа бензинов // Нефтепереработка и нефтехимия. 1996. № 6. С. 30-31.

6. Кильянов М.Ю., Колесников С.И., Чеховская О.М. Повышение октанового числа бензиновых фракций из газовых конденсатов // Химия и технология топлив и масел. 1997. № 4. С. 29-30.

7. Дедов А.Г., Локтев А.С., Карташев И.Ю. Ароматизация пропан-бутановой фракции на промотированных цеолитах типа пентасил // Тезисы докладов Российской конференции «Актуальные проблемы нефтехимии». Уфа, 2005. С. 196.

Резюме

$C_5 - C_6$ алкан + $C_2 - C_3$ олефиндер қоспасының өзгеріске ұшырауынан шығымдылығы жоғары (70,2-78,9) хош иісеті қосылыстар концентратын алуға мүмкіндік беретін полифункционалды цеолитқұрамды катализатор синтезделді. Өнім бензол мөлшерінің төмендігімен сипатталады. Модельді қосылыстар мұнайхимия синтезінің процестерінде қызығушылық тудырса, ал концентрат бензинді компаундерлеу кезінде жоғары октанды қосымшалар ретінде қолданылады.

Summary

The polyfunctional zeolite-containing catalyst of conversion of the mixture of $C_5 - C_6$ - alkanes and $C_2 - C_3$ - olefins was synthesised. The catalyst allow to obtain concentrate of the aromatic hydrocarbons with yield 70.2 – 78.9 %. The product is characterized by low content of benzene. The model compounds are of interest for processes of the petrochemical synthesis. The concentrate is used as high octane addition for gasoline.

Институт органического катализа
и электрохимии им. Д. В. Сокольского,
г. Алматы

Поступила 14.02.08г.