

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ НА ВЫХОД И СОСТАВ КАТАЛИЗАТА В ПРОЦЕССЕ АЛКИЛИРОВАНИЯ ИЗОБУТАНА БУТАН-БУТИЛЕНОВОЙ ФРАКЦИЕЙ НА ГЕТЕРОГЕННОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

УДК
66.095.253;
665.652.4

INFLUENCE OF PHASE TRANSITIONS IN YIELD AND COMPOSITION OF
THE CATALYST IN THE ALKYLATION OF ISOBUTANE BY BUTANE-
BUTYLENE FRACTION ON HETEROGENEOUS CATALYSTS

Шириязданов Р.Р., Давлетшин А.Р.,
Рахимов М.Н., Ахметов С.А.,
Ибрагимов А.А., Никитина А.П.,
Каримова А.Р., Абдюшев Р.Р.

ФГБОУ ВПО Уфимский
государственный нефтяной
технический университет,
ГУП «Институт
нефтехимпереработки РБ», г. Уфа

R.R. Shiryazdanov, A.R. Davletshin,
M.N. Rakhimov, S.A. Akhmetov,
A.A. Ibragimov, A.P. Nikitina,
A.R. Karimova, R.R. Abdyushev

FSBEI Ufa state petroleum technical
university,
Institute of Petroleum Refining and
Petchemistry of the Republic of
Bashkortostan

В работе приведены результаты исследований влияния фазовых переходов в системе Ж-Г-СКФ на показатели процесса получения алкилбензина на цеолит-содержащих катализаторах в проточном режиме.

The results of studies of the influence of phase transitions in the L-G-SCF on the performance of the process of obtaining alkylate over zeolite catalysts in a flowing mode.

Ключевые слова: алкилирование, изобутан, бутан-бутиленовая фракция, сверхкритические условия, сверхкритический флюид, катализатор.

Keywords: alkylation, isobutane, butane-butylene fraction, supercritical conditions, supercritical fluid, catalyst.

Основной проблемой, препятствующей внедрению гетерогенного катализатора получения алкилбензина вместо экологически опасных минеральных кислот – традиционных катализаторов алкилирования, низкий срок межрегенерационной работы, который вызван реакциями сопряженной олигомеризации олефинов, вторичным алкилированием продуктов С8, крекингом части целевых продуктов на насыщенные и ненасыщенные фрагменты. Причем последние, образуясь непосредственно на кислотных активных центрах, выступают прекурсорами кокса.

Одним из решений, наряду с получением катализатора оптимальной кислотности, является применение определенных технологических приемов, направленных на минимизацию концентрации бутиленов в зоне конверсии, а также температурных режимов, при которых константы скорости алкилирования были бы наивысшими.

Изучение активности и селективности твердых катализаторов в реакции алкилирования изобутана

бутиленами осложнено тем, что побочные реакции сопряженной олигомеризации олефинов протекают значительно легче на тех же кислотных центрах, что и целевые реакции алкилирования, и способные практически полностью подавить последние.

Другой, не менее важной, проблемой является воздействие продуктов реакции на работу катализатора, выраженное в двух моментах. Первый – способность ко вторичному алкилированию с образованием малоценных компонентов С12 и выше, и второй – способность продуктов реакции отравлять катализатор. При накоплении алкилата в объеме реактора начинаются реакции крекинга, в результате образуются олефиновые фрагменты – прекурсоры кокса. Стоит отметить, что н-гептан на НУ катализаторе при одинаковых условиях (100 °С) сохраняет стабильность, тогда как 2,2,4-триметилпентан крекируется до изобутана и изобутилена [1-3].

Негативное влияние продуктов алкилирования невозможно исключить полностью, но существуют предпосылки для минимизации такого влияния при использовании для проведения процесса алкилирования сверхкритических условий, когда образующийся сверхкритический флюид углеводородов удаляет прекурсоры кокса, образующиеся на поверхности катализатора.

В качестве сырья для изучения процесса алкилирования изобутана олефинами в сверхкритиче-

Таблица 1. Состав сырья процесса алкилирования

Массовая доля компонентов	ИФ ТУ 0272-025-00151638-99	ББФ ТУ 0272-027-00151638-99
I. Углеводородный состав, % масс.		
Сумма углеводородов C ₃ , не более	1,3	10,5
Сумма углеводородов C ₄		
– изобутан, не менее	98,0	-
– бутан, не более	0,7	остальное
– бутиленов, не более (не менее*)	0,5	40,0*
Сумма углеводородов C ₅ и выше, не более	Отс.	1,0
II. Массовая доля воды, % масс.	Отс.	Отс.
III. Массовая доля спиртов, % масс.	Отс.	Отс.

ских условиях использовали изобутан (изобутановая фракция – ИФ) и бутан-бутиленовую фракцию (ББФ). Состав фракций приведен в таблице 1 [4, 5].

Условия проведения процесса алкилирования изобутана бутиленами выбирали на основе критических параметров сырьевых источников и продуктов реакции, прежде всего изобутана (таблица 2). К тому же, наиболее эффективной областью сверхкритических субстратов являются такие температуры и давления, когда плотность среды равна или приближается к ее критическому значению.

Таблица 2. Критические температуры и давления изомерных углеводородов C₄и C₈ [6].

Углеводороды	T _{кр} , °C	P _{кр} , МПа
C ₄		
Изобутан	135,1	3,6
Н-бутан	152,2	3,75
Изобутилен	144,9	3,95
Бутилен-1	146,6	3,97
Цис-бутилен-2	162,6	4,1
Транс-бутилен-2	155,6	4,05
C ₈		
Н-октан	295,8	2,45
2,2,3-триметилпентан	290,4	2,69
Октен-1	293,6	2,59

Критические температуры бутиленов лежат в пределах 145-160 °C, причем максимальная критическая температура 162,6 °C характерна для цис-бутилена-2. Для нормального же бутана и изобутана критические температуры несколько ниже и равны 135 и 152 °C соответственно.

Условия процесса алкилирования приведены в таблице 3.

Таблица 3. Параметры процесса алкилирования

Параметры процесса	Значения
Температура, °C	50–160
Давление, МПа	1,0–5,0
Объемная скорость подачи сырья, ч ⁻¹	1

Физико-химические свойства синтезированных цеолитсодержащих катализаторов представлены в таблицах 4–6.

Таблица 4. Цеолитные катализаторы процесса алкилирования

№	Маркировка катализатора	Образец цеолита
1	К-1	NH4-Y
2	К-2	LaNH4Ca-Y
3	К-3	H-USY
4	К-4	LaNH4-USY

Результаты тестирования образцов катализаторов К-1 ÷ К-4 в реакции алкилирования изобутана ББФ в жидкой фазе и в сверхкритических условиях (давление 5,0 МПа) представлены на рисунках 1 и 2.

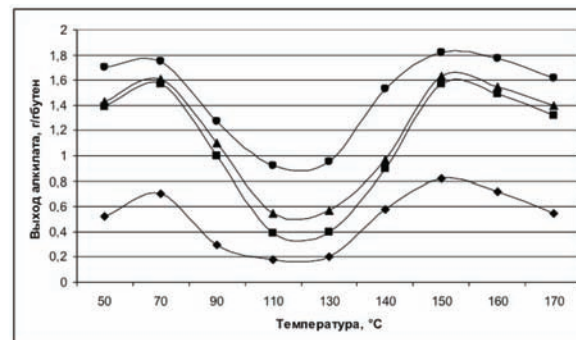


Рисунок 1. Зависимость выхода алкилата на пропущенный бутилен (давление 5,0 МПа) в зависимости от температуры на образцах К-1 ÷ К-4 в жидкой фазе и в сверхкритических условиях: ♦ – К-1; ■ – К-2; ▲ – К-3; ● – К-4.

Таблица 5. Физико-химические характеристики цеолитов

№	Цеолит	Химический состав, % масс.			Фазовый состав			
		C _{Na2O}	C _{CaO}	C _{La2O3}	a, Å	N _{Al}	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Kp, %
1	NH4-Y	0,25	-	-	24,50	36	8,8	70
2	LaNH4Ca-Y	0,50	1,10	15,30	24,71	60	4,4	70
3	H-USY	0,03	-	-	24,28	10	35,0	90
4	LaNH4-USY	0,25	-	11,32	24,46	31	10,3	60

Примечание: a – параметр элементарной ячейки; N_{Al} – число атомов алюминия в решетке цеолита; Kp – степень кристалличности, для LaNH₄Ca-Y величина степени кристалличности в силу поликатионного состава цеолита имеет оценочное значение.

В интервале температур 50-70 °С на всех исследуемых образцах катализаторов (К-1 ÷ К-4) выход алкилата возрастает и достигает максимального значения при 70 °С (рисунок 1), при дальнейшем увеличении температуры происходит его снижение, что предположительно связано с преобладанием побочных реакций сопряженной олигомеризации над реакциями алкилирования. В интервале температур 90-130 °С происходит стабилизация выхода алкилата, достигая минимального значения для данного образца. Дальнейшее повышение температуры от 130 °С переводит режим процесса в субкритическую область, что приводит к увеличению выхода алкилата. При переходе критической точки углеводородной смеси в системе начинает вновь возрастать выход алкилата, для образца К-4 он равняется: 0,95 г/г бутилен, 1,53 г/г бутилен и 1,82 г/г бутилен для температур 130, 140, 150 °С соответственно. Стоит отметить, что дальнейшее повышение температуры приводит к повторному снижению выхода образующегося алкилата в результате проявления побочных реакций олигомеризации, крекинга и диспропорционирования, которые усиливаются при повышении температуры.

Перевод процесса в область выше критических параметров, безусловно, повышает выход образующегося алкилата, однако термодинамически не выгодные условия для процесса алкилирования (сильно экзотермический процесс) приводят к усилению побочных реакций и снижению качества образующегося алкилата.

Зависимости изменения углеводородного состава алкилата при проведении процесса в жидкой фазе (70 °С) и сверхкритических условиях (150 °С) (рисунок 2) показывают, что на всех образцах катализатора при переходе в сверхкритическую область снижается селективность по углеводородам С8, в ряду образцов К-1 ÷ К-4:

48 % масс. → 30 % масс., 64 % масс. → 41 % масс.,

67 % масс. → 44 % масс., 75 % масс. → 50 % масс.

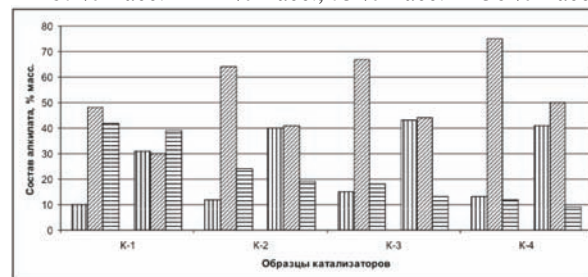


Рисунок 2. Зависимость углеводородного состава алкилата от температурного режима процесса (жидкая фаза – 70 °С и сверхкритические условия – 150 °С) на образцах катализатора К-1 ÷ К-4: – углеводороды С5-С7; – углеводороды С8; – углеводороды С9+.

Вместе с этим происходит снижение и образование тяжелых продуктов уплотнения С9+, а выход продуктов крекинга и диспропорционирования углеводородов С5-С7 существенно повышается:

10 % масс. → 31 % масс., 12 % масс. → 40 % масс.,

Таблица 6. Физико-механические и физико-химические характеристики катализаторов

№	Катализатор	Цеолит	Физико-механические характеристики									Адсорбционные характеристики			
			ρ, кг/м ³	d, мм	Р, кг			К, кг/мм			A _{H2O} , см ³ /г	A _T , см ³ /г	V _A , см ³ /г	S, м ² /г	
					мин.	сред.	макс.	мин.	сред.	макс.					
1	К-1	NH ₄ -Y	606	3,3	5,1	6,0	7,6	1,5	1,8	2,32	0,579	0,083	0,139	393	
2	К-2	LaNH ₄ Ca-Y	757	3,4	5,6	6,3	7,0	1,6	1,9	2,07	-	0,127	0,212	601	
3	К-3	H-USY	548	3,4	4,9	6,4	7,8	1,4	1,9	2,28	0,694	0,086	0,143	406	
4	К-4	LaNH ₄ -USY	704	3,2	3,7	4,2	4,9	1,2	1,3	1,52	-	0,042	0,070	198	

Примечание: ρ – насыпной вес; d – средний диаметр гранул; Р – механическая прочность; К – индекс прочности; A_{H2O} – влагоемкость; A_T – адсорбционная емкость (активность) по толуолу; V_A – адсорбционный объем; S – удельная площадь поверхности.

15 % масс. → 43 % масс., 13 % масс. → 41 % масс.,

для образцов К-1÷К-4 соответственно.

Результаты исследований влияния изменения давления на процесс алкилирования изобутана ББФ на образцах катализатора К-1 ÷ К-4 (температура 150 °С) представлены на рисунках 3 и 4.

Повышение температуры системы при давлении ниже критического отрицательно сказывается на выходе алкилата (отсутствует переход углеводородной системы в сверхкритическое состояние) (рисунок 3), как уже было отмечено ранее, повышение температуры приводит к подавлению целевой реакции алкилирования и усилению побочных – олигомеризации и диспропорционирования.

При давлении процесса 2,0 МПа максимальный выход составляет 0,37 г/г бутилен на образце К-4. Дальнейшее повышение давления до 3,0 МПа переводит процесс в субкритические условия, что увеличивает выход алкилата практически вдвое и он составляет 0,62 г/г бутилен. При переходе критического значения давления для системы происходит резкий скачок в выходе алкилата, так уже при 4,0 МПа – 1,74 г/г бутилен, дальнейшее повышение давления до 5,0 МПа также увеличивает выход до 1,82 г/г бутилен, что объясняется увеличением эффекта сверхкритического флюида (СКФ) при удалении от критической точки.

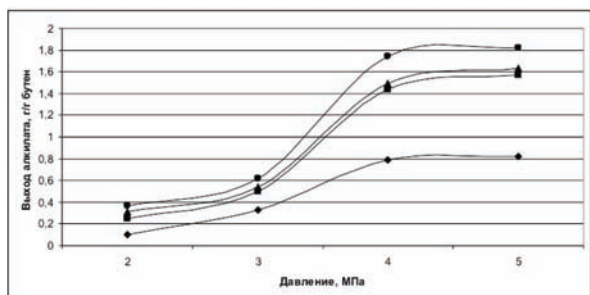


Рисунок 3. Зависимость выхода алкилата на пропущенный бутилен ($t = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$) в зависимости от давления процесса на образцах К-1 ÷ К-4: ♦ – К-1; ■ – К-2; ▲ – К-3; ● – К-4.

Далее было исследовано влияние повышения давления (температура процесса – 150 °С) и перевод процесса алкилирования в сверхкритические условия на углеводородный состав катализатора (рисунок 4).

Как следует из рисунка, при давлении процесса 2,0 МПа в системе преобладают продукты уплотнения С9+:

К-1 → 68 % масс., К-2 → 60 % масс., К-3 → 52 % масс., К-4 → 45 % масс.

При переходе в сверхкритическую область, при давлении 5,0 МПа основными продуктами реакции являются углеводороды С8:

К-1 → 30 % масс., К-2 → 41 % масс., К-3 → 44 % масс., К-4 → 50 % масс.

и продукты диспропорционирования и крекинга – углеводороды С5-С7:

К-1 → 31 % масс., К-2 → 40 % масс., К-3 → 43 % масс., К-4 → 41 % масс.

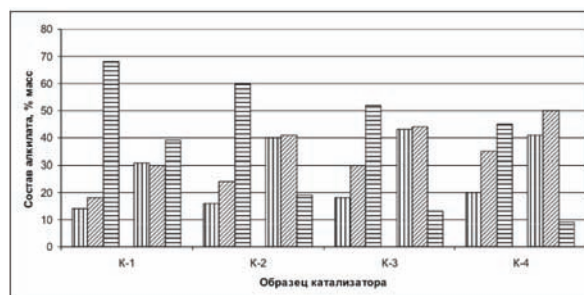


Рисунок 4. Зависимость углеводородного состава алкилата ($t = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$) от давления процесса (жидкая фаза – 2,0 МПа и сверхкритические условия – 5,0 МПа) на образцах катализатора К-1 ÷ К-4: ▨ – углеводороды С5-С7; ▩ – углеводороды С8; ▤ – углеводороды С9+.

Выводы

Процесс алкилирования в сверхкритических условиях и в газовой фазе был реализован при температурах 110-150 °С, а жидкофазный процесс при 50 - 100 °С.

Для реакций в газовой фазе с высокими температурами характерна высокая скорость побочных реакций, дезактивирующих катализатор. Как следствие, значительно низкий выход алкилата по сравнению с реакцией в сверхкритических условиях. Углеводороды С5-С7, которые образуются с относительно высокой селективностью в газовой фазе и в сверхкритической фазе реакции, связаны с реакциями крекинга и диспропорционирования.

В жидкофазных условиях реакции углеводороды С9+ образуются с высокой селективностью, особенно после дезактивации катализаторов. Это может быть связано с медленной диффузией реагента и олигомерных продуктов реакции в жидкофазных условиях. Время пребывания олефинов в слое катализатора более длительно в жидкофазных условиях реакции, по сравнению со сверхкритическими условиями проведения реакции.

При проведении процесса алкилирования изобутана ББФ в проточном режиме максимальный выход алкилата наблюдается в области температур 50-70 °С и 140-150 °С, в первом случае процесс протекает в жидкой фазе в термодинамически выгодных условиях, во втором – при параметрах выше критических (сверхкритических условиях). Повышение лишь одного параметра выше критического значения не приводит к эффекту СКФ, и в катализате преобладают побочные продукты уплотнения С9+.

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (ГК № П1153).

ЛИТЕРАТУРА

1. Guisnet M., Magnoux P. Zeolite Microporous Solids: Synthesis, Structure and Reactivity // NATO ASI Series C 352. Kluwer. Dordrecht. 1992. P. 437.

2. Guisnet M. Magnoux P. Deactivation by coking of zeolite catalysts. Prevention of deactivation. Optimal conditions for regeneration // Catalysis Today. Volume 36. Issue 4. PP. 477 - 483.

3. Avelino Cormaa, Agustín Martínez. Chemistry, Catalysts, and Processes for Isoparaffin–Olefin Alkylation: Actual Situation and Future Trends // Catalysis Reviews: Science and Engineering. Volume 35. Issue 4. 1993. PP. 483-570.

4. ТУ 0272-025-00151638-99. Фракция изобутановая.

5. ТУ 0272-027-00151638-99. Фракция бутан-бутиленовая.

6. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982. 546 с.

Шириязданов Р.Р. канд.техн.наук, преподаватель кафедры «Нефтехимия и химическая технология», ФГБОУ ВПО УГНТУ,

заведующий лабораторией газохимических процессов ГУП ИНХП РБ
R.R. Shiryazdanov, cand.tech.sci, lecturer of chair «Petrochemical and Chemical Technology», FSBEI USPTU, head of gas-chemical processes laboratory, IPRP RB

Давлетшин А.Р. канд.техн.наук, доцент кафедры «Технология нефти и газа», ФГБОУ ВПО УГНТУ; заведующий отделом топлив ГУП ИНХП РБ
A.R. Davletshin, cand.tech.sci, associate professor of chair «Technology of Oil and Gas», FSBEI USPTU; head fuel department IPRP RB

Рахимов М.Н., д-р.техн.наук, профессор, заведующий кафедрой «Нефтехимия и химическая технология», ФГБОУ ВПО УГНТУ

M.N. Rakhimov, dr.tech.sci., professor, head of chair «Petrochemical and Chemical Technology», FSBEI USPTU

Ахметов С.А., д-р.техн.наук, профессор кафедры «Технология нефти и газа», ФГБОУ ВПО УГНТУ

S.A. Akhmetov, dr.tech.sci., professor, head of chair «Petrochemical and Chemical Technology», FSBEI USPTU

Ибрагимов А.А., аспирант, ассистент кафедры «Нефтехимия и химическая технология», ФГБОУ ВПО УГНТУ
A.A. Ibragimov, postgraduate student, assistant of chair «Petrochemical and Chemical technology», FSBEI USPTU

Никитина А.П., канд.техн.наук, доцент кафедры «Нефтехимия и химическая технология», ФГБОУ ВПО УГНТУ
A.P. Nikitina, cand.tech.sci, associate professor of chair «Petrochemical and Chemical Technology», FSBEI USPTU

Каримова А.Р., аспирант, ассистент кафедры «Нефтехимия и химическая технология», ФГБОУ ВПО УГНТУ
A.R. Karimova, postgraduate student, associate professor of chair «Petrochemical and chemical technology», FSBEI USPTU

Абдюшев Р.Р., аспирант кафедры «Технология нефти и газа», ФГБОУ ВПО УГНТУ, инженер отдела топлив ГУП ИНХП РБ

R.R. Abdushev, postgraduate student of chair «Technology of Oil and Gas», FSBEI USPTU; engineer of fuel department IPRP RB