

УДК 544.478.02:547.313.4:665.652.4

ВОССТАНОВЛЕНИЕ АКТИВНОСТИ ЦЕОЛИТНОГО КАТАЛИЗАТОРА АЛКИЛИРОВАНИЯ ИЗОБУТАНА ОЛЕФИНАМИ

© 2018 г. И. М. Герзелиев^{1,*}, В. А. Темникова¹, А. Л. Максимов¹, С. Н. Хаджиев¹

¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

*E-mail: gerzeliev@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 30.04.2018 г.

Проведены исследования по восстановительной регенерации цеолитного катализатора алкилирования изобутана бутиленами в PdCaLaHY форме при проведении процесса в режиме реакция – восстановительная регенерация – реакция. Установлено, что состав продуктов регенерации идентичен составу алкилата, что может свидетельствовать о протекании процесса мягкого гидрокрекинга углеводородных отложений на поверхности катализатора. Для определения оптимальной максимальной температуры регенерации катализатора использован метод ТГА/ДСК. Установлен режим восстановления активности катализатора после реакции: температура до 320°C, давление 1.2 МПа, объемная скорость подачи водорода 1000 ч⁻¹, при котором обеспечивается практически полное восстановление первоначальной активности катализатора.

Ключевые слова: алкилирование, изобутан, бутилены, алкилбензин, высокооктановый компонент, гетерогенный катализатор, восстановительная регенерация.

DOI: 10.1134/S0028242118050064

В связи с ужесточением требований к автомобильным топливам, увеличился интерес к алкилату – ценному высокооктановому компоненту бензина, не содержащему ароматических углеводородов и сернистых соединений [1]. При получении алкилата в качестве катализаторов в промышленности используют серную или плавиковую кислоты, что накладывает на такие производства экологические и, как следствие, экономические ограничения [2]. Альтернативный подход к получению высокооктановых компонентов бензина – применение экологически безопасных твердых катализаторов. Перспективным направлением является применением катализаторов на основе цеолитов, однако их использование в промышленности сдерживает сравнительно быстрая дезактивация [3], что влечет за собой необходимость частой регенерации для восстановления первоначальной активности [4]. В связи с этим актуальным направлением исследований является поиск путей регенерации катализатора алкилирования в относительно мягких условиях, путем снижения максимальной температуры восстановления катализатора.

В настоящей работе рассмотрены результаты проведенных исследований по определению оптимального режима регенерации катализатора алкилирования изобутана бутиленами после циклов реакция–восстановительная регенерация в среде водорода–реакция, в которых обеспечива-

ется практически полное восстановление первоначальной активности катализатора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика проведения каталитических испытаний

В ГрозНИИ и ИНХС им. А.В. Топчиева РАН разработаны новые подходы осуществления реакции алкилирования изобутана олефинами, заключающиеся в организации специальной подачи сырья на гетерогенный катализатор в пленочном режиме – алкилирование в “структурированном” режиме (АСР) [1, 2], в результате которого реализуется трехфазный режим проведения реакции. Ниже описана принципиальная схема микропилотной установки (рис. 1), на которой проводились каталитические испытания.

В реактор загружался подготовленный катализатор и проводилась его активация в режиме: ступенчатый нагрев в токе гелия (с объемной скоростью 1150 ч⁻¹) до температур 150, 275 и 380°C с выдержкой на каждой ступени по 1 ч и в токе водорода (с объемной скоростью 770 ч⁻¹) при 320°C с выдержкой 4 ч. Подача изобутана в систему производилась с соответствующей сырьевой емкости Е3 под давлением гелия, через запорную арматуру в низ приемника. Подача сырья в систему (в подогреватель сырья) производилась через регулятор расхода жидкости РРЖ1 с одной из сырьевых емкостей Е1 или Е2, которые работали по-

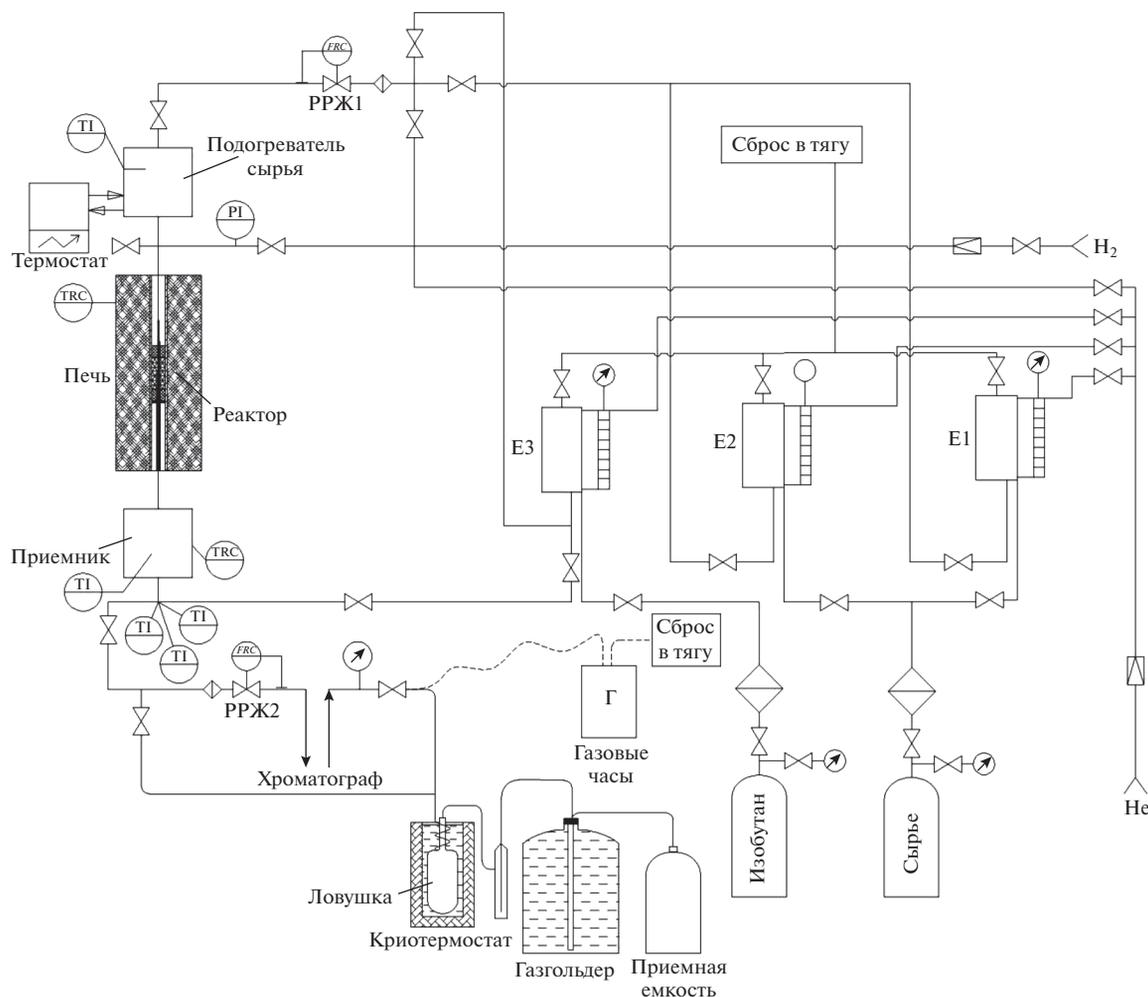


Рис. 1. Принципиальная схема микропилотной установки алкилирования изобутана олефинами.

переменно. Продукты реакции выводились из системы через регулятор расхода РРЖ2 и поступали на анализ в поточный хроматограф, откуда выводились и собирались в подготовленной ловушке, расположенной в жидкостном криотермостате. По мере стабилизации продуктов реакции газообразные продукты из ловушки направлялись в газгольдер, где собирались, вытесняя соляной раствор в соответствующую приемную емкость.

В ходе восстановительной регенерации подача водорода осуществлялась в верхнюю часть реактора с соответствующего редуктора так, чтобы в системе создавалось необходимое давление. Регулировка расхода водорода осуществлялась на выходе из системы с помощью регулятора расхода РРЖ2 и контролировалась по газовым часам. В ходе процесса восстановительной регенерации газ, выводимый из системы, анализировался на поточном хроматографе.

Условия эксперимента в режиме реакция–восстановительная регенерация–реакция.

Реакция: температура 80°C , давление 1.2 МПа, объемной скоростью подачи сырья по олефинам $0.15\ \text{ч}^{-1}$, продолжительность подачи сырья – 4 ч.

Регенерация: среда – водород, расход $1000\ \text{ч}^{-1}$, давление 1.2 МПа, температура $260\text{--}380^{\circ}\text{C}$, нагрев производился ступенчато с выдержкой на каждой ступени, за исключением последней, 2 ч, выдержка на последней ступени (максимальной температуре регенерации) – 4 ч.

Физико-химические методы исследования сырья, продуктов реакции и катализатора

Анализ сырья, газообразных и жидких продуктов реакции осуществляли методом газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектором на колонках SPB-oxyl фирмы “Supelco Analytical” (длина 30 м, диаметр 0.25 мм, толщина пленки жидкой фазы 0.25 мкм) и HP-Al/KCl фирмы “Agilent Technologies Inc.” (длина 50 м, диаметр 0.53 мм, толщина пленки фазы 15 мкм), а также набивной с

молекулярными ситами CaX (длина 3 м, диаметр 5 мм) и капиллярной HP-PLOT/Q фирмы Varian (длина 30 м, диаметр 0.32 мм, толщина пленки жидкой фазы 20 мкм).

Анализ изменений массы и тепловых эффектов свежего и выгруженного после опытов катализаторов осуществляли методами – ТГА/ДСК (ТГА – термогравиметрический метод анализа, ДСК – дифференциальной сканирующей калориметрии).

Структурный анализ катализаторов осуществляли методами ^{29}Si ВМУ ЯМР-метод спектроскопии ядерного магнитного резонанса на ядрах кремния при вращении образца под магическим углом, стандарт для данного метода $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_4\text{Si}$ тетракаси(триметилсил)силан] и ^{27}Al ВМУ ЯМР-метод спектроскопии ядерного магнитного резонанса на ядрах алюминия при вращении образца под магическим углом, стандарт для данного метода $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.

В качестве катализатора применяли цеолит типа Y в PdCaLaH-форме. Фракция катализатора 0.4–1 мм, объем загрузки катализатора 10 см³.

В качестве олефинсодержащего сырья использовали промышленную бутан-бутиленовую фракцию (ББФ) с установки каталитического крекинга после очистки от каталитических ядов – влаги, диеновых углеводородов и серосодержащих соединений. Мольное соотношение изобутан : бутилены в сырье – 10 : 1.

Выход алкилата на пропущенные олефины рассчитывался по формуле:

$$\eta = \frac{m_{\text{алкилата}}}{m_{\text{пропущенные олефины}}} \times 100, \quad (1)$$

где η – выход на пропущенные олефины, %;

$m_{\text{алкилата}}$ – масса полученного алкилата, г;

$m_{\text{пропущенные олефины}}$ – масса пропущенных олефинов, г.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что катализаторы на основе цеолита с нанесенными металлами VIII группы периодической таблицы Д.И. Менделеева способны к восстановлению активности в среде водорода при более низких температурах в сравнении с окислительной регенерацией [4, 5]. Авторами работы [7] было показано, что катализаторы на основе цеолита с нанесенным палладием способны восстанавливаться в токе водорода при 350°C, 20 бар и объемной скорости подачи водорода 900 ч⁻¹

Ниже приведены результаты экспериментов проведенных нами на микропилотной установке в режиме реакция–восстановительная регенерация–реакция, отличающиеся максимальной тем-

пературой регенерации 260, 280, 300, 320, 360 и 380°C.

На рис. 2 представлены данные по выходу алкилата на пропущенные олефины и его основной углеводородный состав после проведения регенерации при разных конечных температурах. Из рисунка видно, что имеется оптимум максимальной температуры регенерации катализатора, который находится в пределах 320°C. С по-вышением максимальной температуры регенерации с 260 до 320°C наблюдается возрастание выхода алкилата на пропущенные олефины, увеличение количества триметилпентанов (ТМП), и, соответственно, изооктанов (сумма *изо*-C8) в алкилате, а также снижение содержания диметилгексанов (ДМГ), что способствует возрастанию октанового числа в конечном продукте. При этом уменьшается количество тяжелых углеводородов (сумма C9+), что улучшает качество продукта. При дальнейшем росте максимальной температуры регенерации с 320 до 380°C наблюдается снижение выхода продукта реакции на пропущенные олефины, некоторое увеличение содержания в алкилате ДМГ и тяжелых углеводородов, при этом общий выход *изо*-C8 практически не меняется.

По мере проведения восстановительной регенерации катализатора в среде водорода, выводимые газы анализировались на поточном хроматографе. На рис. 3 представлена

зависимость выхода углеводородов C8, суммы ТМП и суммы ДМГ в газах регенерации при ступенчатом нагреве катализатора от времени, которая показывает наличие углеводородов C8 в выводимом потоке до температуры 320°C. Хроматографический анализ показал, что состав газов регенерации идентичен составу алкилата, что свидетельствует о протекании процесса мягкого гидрокрекинга углеводородных отложений на поверхности катализатора в ходе регенерации катализатора в токе водорода. Полученные данные согласуются с результатами работы авторов [9], в которой проводилось сопоставление состава газов регенерации с продуктами гидрокрекинга н-додекана при 250–300°C; был также сделан вывод, что углеводородные отложения при регенерации в среде водорода подвергаются реакции гидрокрекинга.

Результат анализа ТГА/ДСК образца катализатора после серии экспериментов с периодической регенерацией, выгруженный из системы после опыта (рис. 4), полностью согласуется с полученными экспериментальными данными. и наглядно демонстрирует, что восстановительную регенерацию достаточно проводить при температурах до 350°C, так как основное количество отложений десорбируется с поверхности катализатора до температуры в 320°C. Таким образом метод

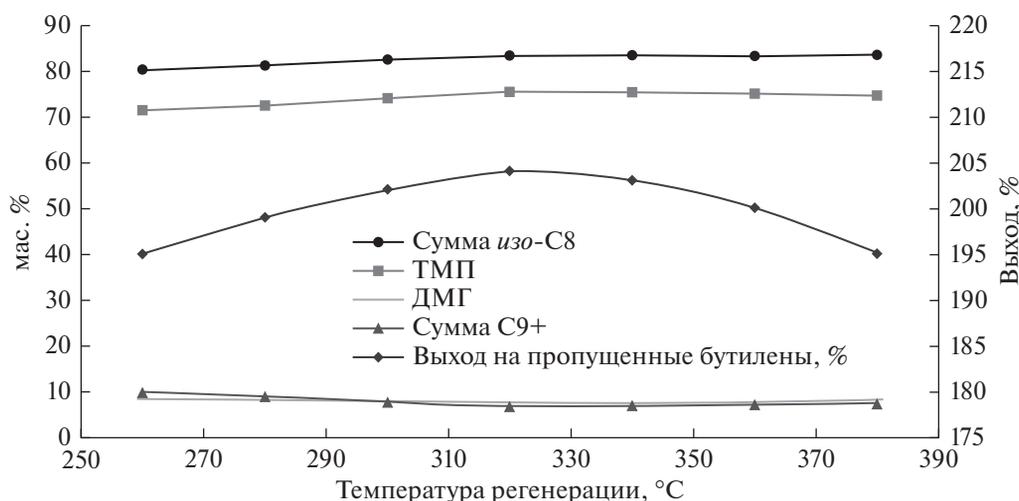


Рис. 2. Зависимость показателей реакции алкилирования изобутана бутиленами от максимальной температуры регенерации.

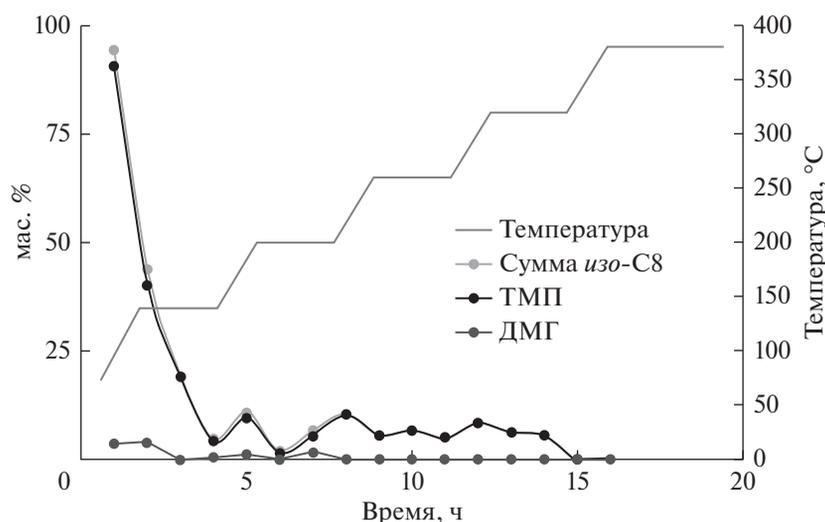


Рис. 3. Зависимость содержания углеводородов *изо*-C8, ТМП и ДМГ в газах регенерации во времени при ступенчатом подъеме температуры до 380°C.

ТГА/ДСК можно применять для оперативного определения максимальной температуры восстановительной регенерации катализатора.

Методами ЯМР ВМУ на ядрах кремния и алюминия (рис. 5) показано, что после циклов реакция–восстановительная регенерация в среде водорода–реакция не происходит разрушения структуры катализатора.

Для проверки выбранного режима восстановления активности катализатора после циклов реакция–восстановительная регенерация–реакция была проведена серия экспериментов по алкилированию изобутана бутиленами при найденном режиме проведения процесса восстановительной регенерации. Как следует из рис. 6

катализатор в течение 15 циклов практически полностью восстанавливает свою первоначальную активность от цикла к циклу после проведения регенерации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования по восстановительной регенерации цеолитного катализатора алкилирования изобутана бутиленами в PdCaLaHY-форме при проведении процесса в режиме реакция–восстановительная регенерация в среде водорода–реакция показали, что состав продуктов регенерации идентичен составу алкилата. Полученный результат свидетельствует о протекании процесса мяг-

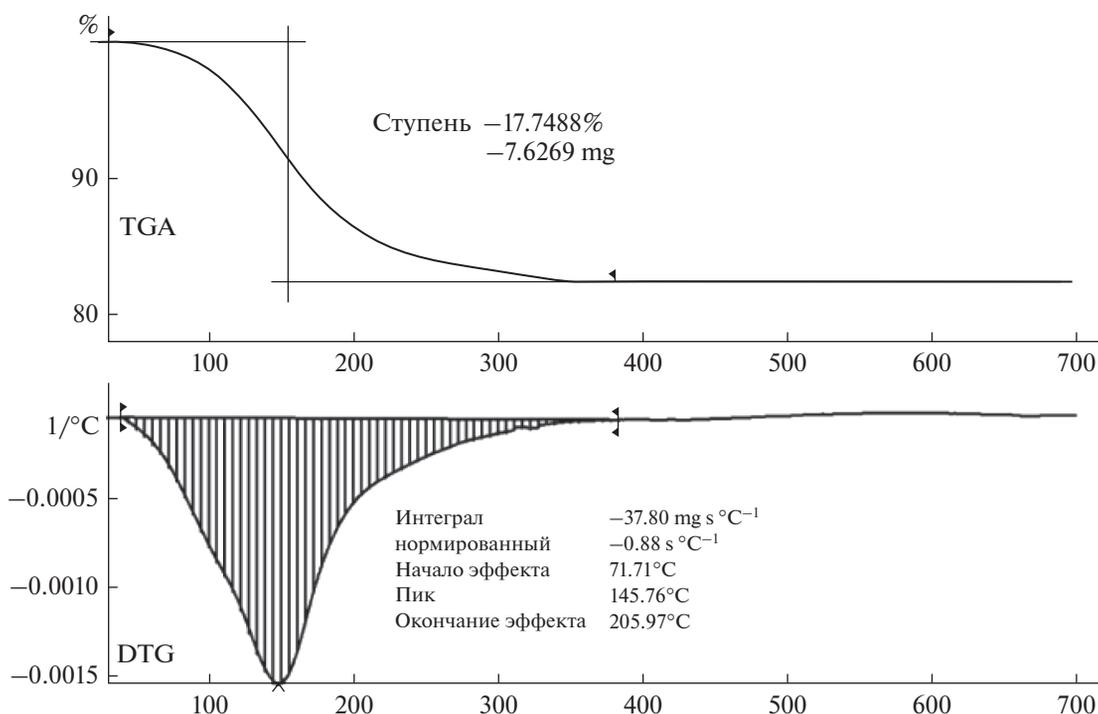


Рис. 4. Кривая ТГА/ДТГ катализатора, выгруженного после реакции.

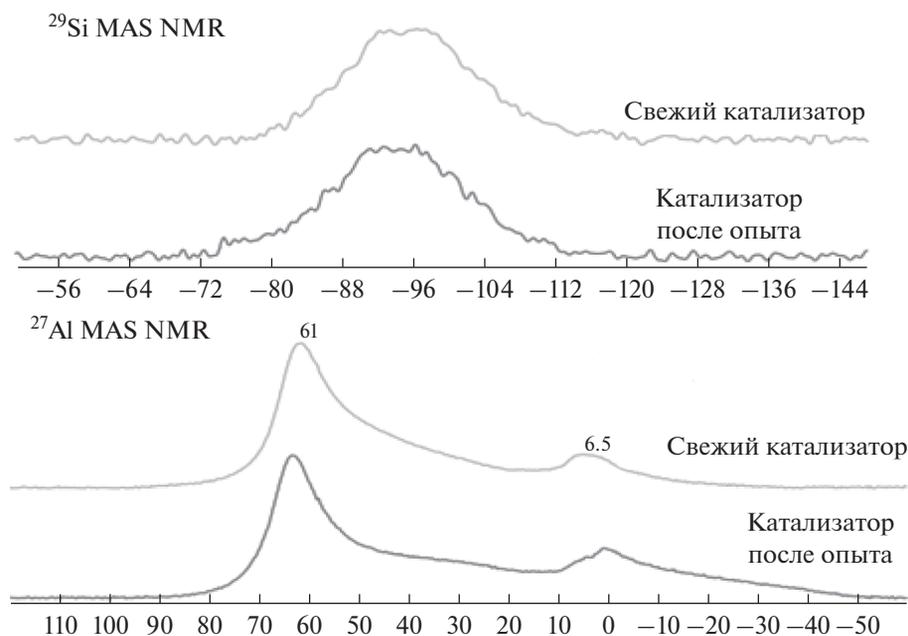


Рис. 5. Спектры ²⁹Si ЯМР ВМУ и ²⁷Al ЯМР ВМУ катализатора, выгруженного после реакции.

кого гидрокрекинга углеводородных отложений на поверхности катализатора в ходе регенерации катализатора в токе водорода. Установлен режим восстановления катализатора до первоначальной активности в режиме реакция–восстановитель-

ная регенерация–реакция: температура 320°C, давление 1.2 МПа, объемная скорость подачи водорода 1000 ч⁻¹. Полученные данные по максимальной температуре регенерации согласуются с данными кривых ТГА/ДСК. Таким образом метод

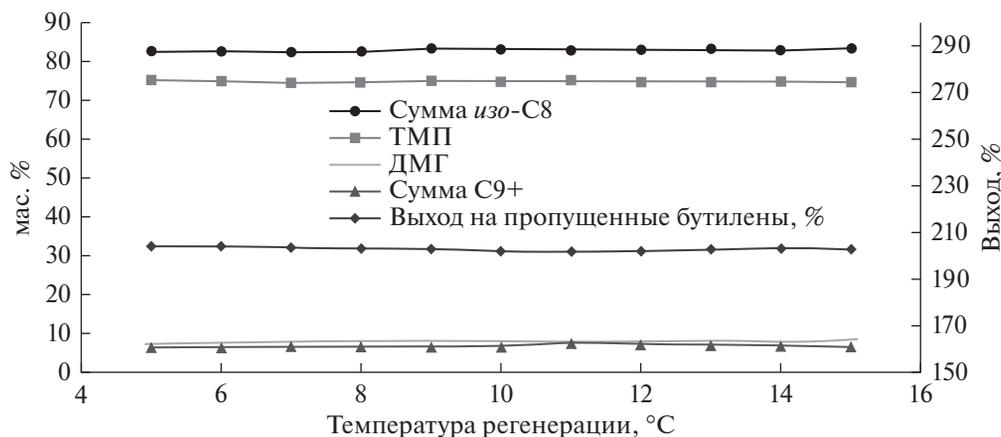


Рис. 6. Зависимость показателей реакции алкилирования изобутана бутиленами в серии циклов реакция–восстановительная регенерация в среде водорода–реакция.

ТГА/ДСК можно применять для оперативного определения оптимальной максимальной температуры регенерации катализатора. Методами ЯМР ВМУ на ядрах кремния и алюминия показано, что в ходе многократных циклов реакция–восстановительная регенерация–реакция изменений в структуре катализатора не наблюдается.

Работа проведена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (Соглашение № 14.607.21.0170, уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEFI60717X0170).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Герзелиев И.М., Цодиков М.В., Хаджиев С.Н. // Нефтехимия. 2009. Т. 49. № 1. С. 1. [Petrol. Chemistry. 2009. V. 49. № 1. P. 59].
2. Хаджиев С.Н., Герзелиев И.М., Окнина Н.В., Кузьмин А.Е., Саитов З.А. // Патент RU 2637922. 2016.
3. Feller A. // J. Catal. 2003. V. 220. № 1. P. 192.
4. Хьюз Р. Дезактивация катализаторов. Москва: Издательский “Химия,” 1989.
5. Хаджиев С.Н., Герзелиев И.М. // Патент RU 2445165. 2012.
6. Хаджиев С.Н., Герзелиев И.М., Окнина Н.В., Басханова М.Н., Остроумова В.А. // Патент RU 2647575. 2015.
7. Zuazo I. Deactivation routes in zeolite catalyzed isobutane/2-butene alkylation and regeneration procedure. Dissertation. doctor of natural sciences // Technical University of Munich. 2004. 112 p.
8. Ginosar D.M., Petkovic L.M. // Patent US 7858069. 2010.
9. Klingmann R., Josl R., Traa Y., Gläser R., Weitkamp J. // Appl. Catal. A Gen. Mar. 2005. V. 281. № 1–2. P. 215.