

На правах рукописи



ХАМЗИН ЮНИР АЗАМатович

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ ЦЕОЛИТНЫХ
КАТАЛИЗАТОРОВ В УСЛОВИЯХ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА
УГЛЕВОДОРОДОВ В ПРОЦЕССЕ АЛКИЛИРОВАНИЯ ИЗОБУТАНА
ОЛЕФИНАМИ**

Специальность 02.00.13 – «Нефтехимия»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Уфа – 2018

Работа выполнена на кафедре «Газохимия и моделирование химико-технологических процессов» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Теляшев Эльшад Гумерович

Официальные
оппоненты:

Талипов Рифкат Фаатович
доктор химических наук, профессор
ФГБОУ ВО «Башкирский государственный университет» / кафедра «Органическая и биоорганическая химия», заведующий кафедрой

Кадиев Хусаин Магамедович
кандидат технических наук
ФГБУН «Институт нефтехимического синтеза им А.В. Топичева РАН» / сектор № 4 «Глубокая переработка углеродсодержащего сырья», заведующий сектором

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», кафедра «Химическая технология переработки нефти и газа» (г. Казань)

Защита диссертации состоится 26 декабря 2018 года в 15:30 на заседании диссертационного совета Д 212.289.01 при ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» по адресу: 450062, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» и на сайте www.rusoil.net.

Автореферат диссертации разослан «___» _____ 2018 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Сыркин Алик Михайлович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Одним из предпочтительных компонентов в составе современных автобензинов является алкилат.

Главным стимулом для разработки процесса алкилирования послужила потребность в высокооктановых авиационных топливах во время Второй мировой войны.

Развитие процесса получения алкилата как высокооктанового компонента в автобензин, напрямую связано с прогрессом в технологиях деструкции углеводородов. Это обусловлено тем, что в качестве сырья используется жирный газ каталитического крекинга, который на 70 % состоит из углеводородов C₃-C₄.

Традиционной для мировой практики технологией получения алкилбензина является осуществление реакции алкилирования изобутана олефинами в присутствии жидких кислот (серной и фтористоводородной). Безводная фтористоводородная кислота, например, является высокотоксичной, коррозионной и летучей. Перспективными технологиями алкилирования изобутана олефинами являются процессы, основанные на использовании цеолитных катализаторов, а также анион-модифицированных оксидов металлов.

Существенной проблемой, которая препятствует внедрению твердокислотного катализатора, является низкий срок межрегенерационной работы, который вызван реакциями сопряженной олигомеризации олефинов, вторичным алкилированием продуктов C₈, крекингом части целевых продуктов на насыщенные и ненасыщенные фрагменты, причем последние, образуясь непосредственно на кислотных активных центрах, выступают прекурсорами кокса. Одним из вариантов решения проблемы является использование сверхкритических условий при проведении процесса алкилирования, когда образующийся сверхкритический флюид углеводородов удаляет прекурсоры кокса, тем самым увеличивая срок его эксплуатации.

В связи с этим исследование стабильности цеолитсодержащего катализатора в условиях фазового перехода углеводородов и разработка комплексного варианта регенерации является научно актуальной и практически важной задачей.

Степень разработанности проблемы

К моменту начала работы над диссертацией в российских и зарубежных периодических изданиях и патентах отсутствовали сведения о комплексных вариантах регенерации с использованием регенерации «*in situ*» и водородом катализаторов алкилирования с целью увеличения общего срока службы катализатора. Тема исследования не разработана.

Соответствие паспорту заявленной специальности

Тема и содержание диссертационной работы соответствуют формуле заявленной специальности 02.00.13: комплексная переработка нефти и природного газа: производство жидких топлив, масел, мономеров, синтез газа, полупродуктов и продуктов технического назначения (растворители, поверхностно-активные вещества, синтетические присадки и др) (п. 4), термические, каталитические и плазмохимические превращения углеводородов нефти. Разработка научных основ синтеза, изучение механизмов реакций, роли гетероатомных компонентов нефти в превращениях углеводородов, подбор катализаторов.

Цель работы

Исследование стабильности цеолитных катализаторов в условиях фазового перехода углеводородов в процессе алкилирования изобутана олефинами, а также подбор эффективных вариантов регенерации катализатора с целью увеличения его межрегенерационного пробега.

Из цели работы вытекают основные **задачи** исследования:

1 Анализ различных вариантов каталитических систем процесса алкилирования изобутана олефинами.

2 Синтез высокоселективных катализаторов на основе модифицированных поликатион-декатенированных цеолитов Y в ультрастабильной форме и исследование их физико-механических и физико-химических свойств.

3 Исследование закономерностей процесса алкилирования изобутана олефинами на разработанных катализаторах.

4 Обоснование наиболее эффективных вариантов регенерации цеолитсодержащих катализаторов.

5 Проведение пилотных испытаний катализаторов в процессе алкилирования с использованием предлагаемых методов регенерации.

6 Разработка принципиальной технологической схемы и оценка экономической эффективности реализации процесса алкилирования изобутана олефинами на цеолитсодержащих катализаторах.

Научная новизна работы

1 Впервые разработан катализатор на основе модифицированного поликатион-декатенированного цеолита Y, содержащий La_2O_3 , проявляющий высокую каталитическую активность и селективность в реакции алкилирования изобутана олефинами.

2 Экспериментально доказано, что водородная регенерация восстанавливает активность разработанного катализатора до уровня свежего – выход алкилата 2,01-2,03 г/г бутена, без изменения морфологических характеристик.

3 Доказано, что фазовый переход и перевод реакции алкилирования в сверхкритическую область позволяет увеличить время эффективной работы катализатора за счет регенерации «*in situ*» сверхкритическим изобутаном с сохранением высокой селективности по изомерам C_8 .

4 Впервые установлено, что применение традиционного алкилирования с регенерацией в условиях фазового перехода углеводородов «*in situ*» и водородом увеличивает срок службы катализатора более чем на 4000 часов.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость работы заключается в научном обосновании возможности пост-синтетического модифицирования для целенаправленного изменения структуры цеолита Y. Модифицирование позволяет получить заданные физико-химические свойства цеолита для увеличения активности и стабильности катализатора в процессе алкилирования изобутана олефинами.

Практическая значимость работы заключается в следующем:

1 В результате проведенных исследований разработан эффективный катализатор алкилирования изобутана олефинами с получением высокооктанового компонента автобензина. Экономическим расчетом подтверждена целесообразность внедрения технологии алкилирования с использованием цеолитсодержащего катализатора.

2 Экспериментальные результаты исследований модифицирования цеолита Y используются в АО «ИНХП» в качестве основы для промышленного дизайна катализаторов процесса алкилирования изобутана олефинами.

3 Разработанная методика проведения процесса алкилирования изобутана олефинами на цеолитсодержащих катализаторах используется в ФГБОУ ВО «УГНТУ» при проведении практических занятий и лабораторных работ в цикле подготовки магистров по направлению 18.04.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии» при изучении дисциплин «Химическая технология органических веществ на основе газового сырья» и «Катализ в газохимии».

Методология и методы исследования

Методология исследования заключалась в системном изучении свойств синтезированных цеолитсодержащих катализаторов с применением стандартных методов анализа физико-химических и физико-механических свойств катализаторов и метода термогравиметрического анализа дезактивированных образцов катализатора. Эффективность каталитических систем исследовалась в ходе длительных испытаний на лабораторной и пилотной установках.

Положения выносимые на защиту

1 Научное обоснование выбора каталитической системы и применимости совокупности приемов модификации цеолита Y для создания высокоэффективных катализаторов алкилирования изобутана олефинами.

2 Обоснование эффективности физико-химических и механических свойств полученных каталитических систем методами физико-химического анализа и программных продуктов.

3 Использование фазового перехода и перевод реакции алкилирования в сверхкритическую область с целью интенсификации процесса регенерации «*in situ*» дезактивированного катализатора.

4 Эффективность использования традиционного алкилирования с регенерацией в условиях фазового перехода углеводородов «*in situ*» и регенерацией водородом с целью увеличения срока службы катализатора.

5 Перспективность использования основных результатов диссертации с целью создания технологий алкилирования изобутана олефинами на цеолитсодержащих катализаторах.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность результатов работы обеспечивалась применением широко апробированных, а также оригинальных методов и методик, экспериментальных исследований, осуществленных на оборудовании, прошедшем государственную проверку. Перед построением графических зависимостей все экспериментальные данные обрабатывались с использованием подходов теории ошибок эксперимента и математической статистики.

Основные положения и результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на: Международной научно-практической конференции «Нефтегазопереработка – 2015» (г. Уфа, 2015 г.), VIII Научно-практической конференции «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации» (г. Зеленоградск, 2015 г.), 8-ая Всероссийская цеолитная конференция (г. Уфа, 2018 г.)

Диссертационная работа выполнена при поддержке:

Базовой и проектной части государственного задания (проект № 10.2699.2014/К задание № 2014/241, № 10.1448.2017/4.6), грант РБ по итогам конкурса научных работ молодых ученых и молодежных научных коллективов, 2017 г, грант Главы Республики Башкортостан 2016-2018 гг.; грант компании ПАО «Газпром».

Публикации

По материалам научно-квалификационной работы опубликовано 9 работ: 2 статьи в ведущих рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК РФ, 4 статьи в журналах, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus, и 3 работы в сборниках материалах международной конференции.

Объем и структура диссертации

Диссертационная работа изложена на 130 страницах машинописного текста, состоит из введения, 5 глав, основных выводов, списка литературы из 133 наименования, приложений, включает 27 таблиц и 34 рисунка.

Автор также выражает свою признательность Ширязданову Ришату Рифкатовичу, Аглиуллину Марату Радиковичу за содействие в проведении исследований, Давлетшину Артуру Раисовичу за помощь в обсуждении результатов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** показана актуальность работы и сформулированы ее цель и задачи.

В первой главе приведен анализ отечественных и зарубежных литературных источников по теме диссертационной работы. Освещены аспекты, посвященные истории развития процесса алкилирования изобутана олефинами. Описан химизм, механизм реакций, катализаторы процесса алкилирования. Рассмотрены недостатки гетерогенных кислотных катализаторов алкилирования и данные о применении различных методов регенерации гетерогенных катализаторов.

Во второй главе описаны характеристики сырья, методики определения физико-химических свойств катализаторов, методики проведения каталитических экспериментов и анализа продуктов реакции.

В третьей главе представлены результаты синтеза цеолитсодержащих катализаторов, приведены результаты исследований полученных катализаторов в процессе алкилирования изобутана олефинами в различных режимах.

В качестве исходного материала для приготовления катализаторов использован цеолит NaY производства ОАО «Салаватский завод катализаторов» со степенью кристалличности $\sim 100\%$. Образцы катализаторов готовили из исходного цеолита методами ионного обмена и термической обработки. На конечной стадии приготовления проводили формовку порошкообразного цеолита со связующим (псевдобемит Sasol SB) с содержанием цеолита 70 % масс. Далее приготовлены следующие образцы катализаторов: H-форма цеолита Y (H-Y); в ультрастабильной форме (H-USY); полученный ионным обменом на катионы La^{3+} - (LaH-USY).

На рисунке 1 представлены дифрактограммы образцов цеолитсодержащего катализатора. В таблице 1 приведены данные рентгенофазового анализа (РФА) и характеристики пористой структуры исследуемых образцов катализаторов, в таблице 2 – кислотные свойства.

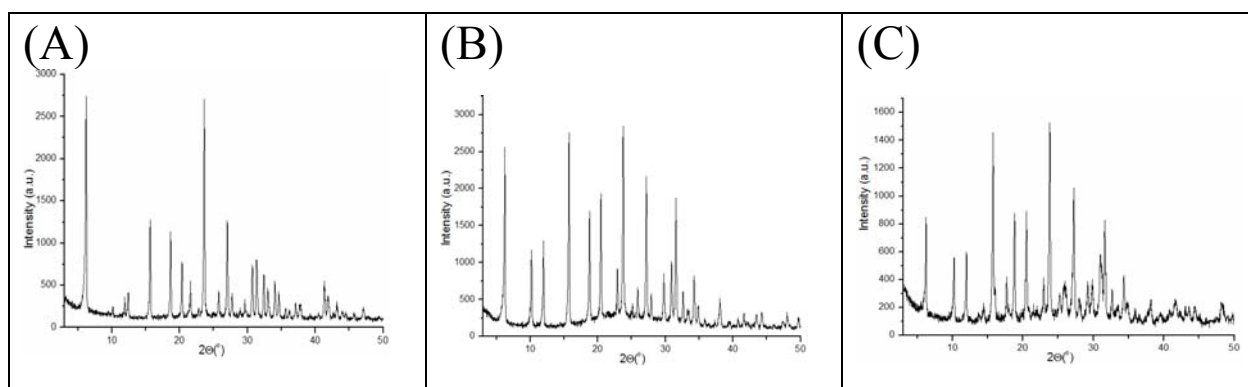


Рисунок 1 – Дифрактограммы для образцов цеолитсодержащего катализатора: (A) - H-Y; (B) - H-USY; (C) - LaH-USY

Таблица 1 – Данные РФА и характеристики пористой структуры цеолитсодержащих катализаторов

Образец	*SiO ₂ /Al ₂ O ₃ з	C _{Na₂O}	C _{La₂O₃}	*Ст.кр- ти, %	**V _{мик} ро, см ³ /Г	**V _{мезо} , см ³ /Г	**S _{БЭТ} , м ² /Г
H-Y	8,8	0,25	-	95	0,28	0,12	800
H-USY	35,0	0,03	-	80	0,27	0,11	720
LaH-USY	10,3	0,25	11,32	82	0,26	0,14	705

* - для порошкообразного цеолита

** - для гранулированного катализатора

Далее проведены исследования влияния технологических параметров на выход алкилата в процессе алкилирования изобутана олефинами на лабораторной установке при температуре от 40 до 100 °С и объемной скорости подачи бутенов от 0,01 до 0,1 ч⁻¹, давлении 2,0 МПа (рисунки 2-4).

Таблица 2 – Кислотные свойства цеолитсодержащих катализаторов по данным ТПД NH₃

Образец	*SiO ₂ /Al ₂ O ₃	**“слабые” кислотные центры	**“средние” кислотные центры	***“сильные” кислотные центры	Σ кислотные центры
H-Y	8.8	386	558	276	1220
H-USY	35.0	221	432	123	767
LaH-USY	10.3	130	433	119	682

* - количество десорбированного NH₃ (мкмоль/г) в интервале температур от 100 до 250°С

** - количество десорбированного NH₃ (мкмоль/г) в интервале температур от 100 до 250°С

*** - количество десорбированного NH₃ (мкмоль/г) в интервале температур от 100 до 250°С

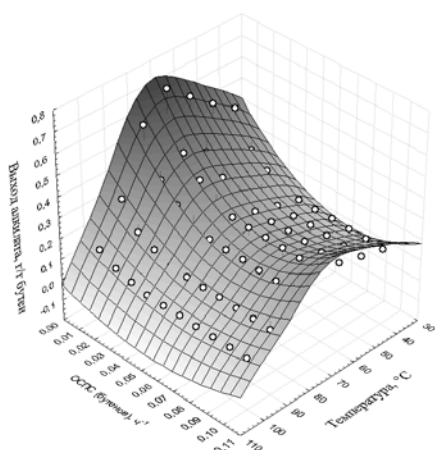


Рисунок 2 – Зависимость изменения выхода алкилата от температуры и объемной скорости подачи сырья (бутенов) на катализаторе H-Y

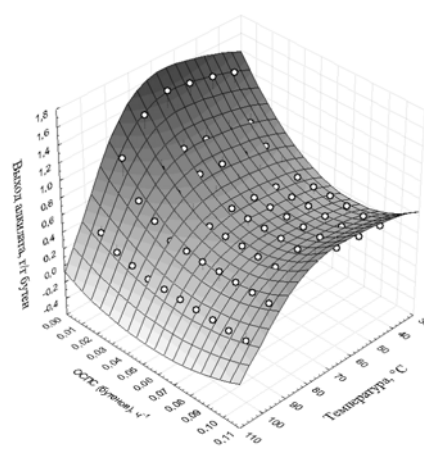


Рисунок 3 – Зависимость изменения выхода алкилата от температуры и объемной скорости подачи сырья (бутенов) на катализаторе H-USY

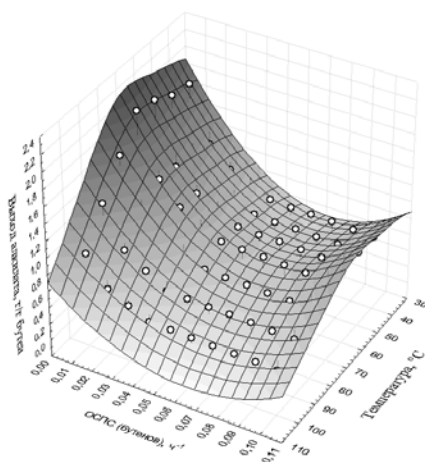


Рисунок 4 – Зависимость изменения выхода алкилата от температуры и объемной скорости подачи сырья (бутенов) на катализаторе LaH-USY

По данным ТПД образцы цеолитсодержащих катализаторов имеют несколько форм десорбции аммиака: низкотемпературный пик в области 100-250 °С относится преимущественно к десорбции NH_3 со слабых кислотных центров, среднетемпературный пик в области 250-400 °С, который относится преимущественно к десорбции NH_3 со средних кислотных центров, и высокотемпературный пик в области 400-550 °С, относящейся к десорбции NH_3 с сильных кислотных центров, которые могут выступать H^+ мостиковых гидроксильных групп.

В процессе испытания образцов катализатора H-Y, H-USY и LaH-USY при температуре процесса 40 °С и увеличении скорости подачи бутенов от 0,01 до 0,10 ч^{-1} выход алкилата снижается от 0,45 до 0,17, от 1,37 до 0,52 и от 1,80 до 0,68 г/г бутена соответственно. При определении оптимальной температуры алкилирования было установлено, что увеличение температуры от 40 до 70 °С приводит к увеличению выхода от 0,45 до 0,71, с 1,37 до 1,56, и с 1,80 до 2,03 г/г бутена соответственно (ОСПС = 0,01 ч^{-1}).

Дальнейшее увеличение температуры инициирует побочные реакции олигомеризации, что приводит к снижению выхода до 0,13, 0,35 и 0,93 г/г бутена, соответственно.

Проведенными исследованиями установлено, что максимальный выход алкилата достигается при температуре 70 °С и объемной скорости подачи бутенов 0,01 ч^{-1} . Максимальный выход алкилата наблюдается на образце катализатора LaH-USY, который составил 2,03 г/г бутена (рисунок 4).

В таблице 3 представлен углеводородный состав алкилата, полученный при температуре 70 °С, давлении 2,0 МПа и объемной скорости подачи бутенов 0,01 ч^{-1} на образцах катализаторов H-Y, H-USY и LaH-USY соответственно.

Таблица 3 – Углеводородный состав алкилата

Состав алкилата	H-Y	H-USY	LaH-USY
C ₅	1,5	3,0	2,1
C ₆	4,7	3,9	2,0
C ₇	5,9	5,2	5,1
Сумма ДМГ	6,8	8,9	9,7
Сумма ТМП	49,0	66,5	73,4
Всего C ₈	55,8	75,4	83,1
C ₉₊	32,1	12,5	7,7
Сумма:	100,0	100,0	100,0

Установлено, что введение в состав цеолита катиона La^{3+} увеличивает содержание изомеров октана в продуктах процесса. На образце катализатора H-Y содержание изомеров C_8 составляет 55,8 % масс. Катализатор H-USY позволяет получать алкилат с содержанием изомеров C_8 равным 75,4 % масс. Максимальный выход триметилпентанов 83,1 % масс. наблюдается в продуктах, полученных с применением в качестве катализатора образца цеолита LaH-USY. Таким образом, изменение фазового состава исходного цеолита NaY влияет на углеводородный состав алкилата.

В четвертой главе представлены результаты исследования активности синтезированных катализаторов в условиях фазового перехода углеводородов и различных режимов регенерации.

На пилотной установке исследована каталитическая активность образца катализатора H-Y в классических условиях процесса алкилирования (2,0 МПа, 70 °С) с применением окислительной регенерации (рисунок 5).

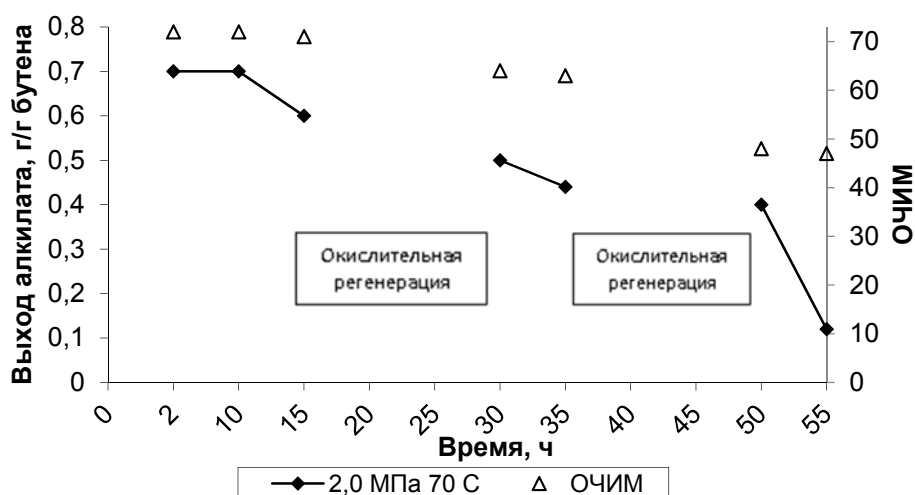


Рисунок 5 – Изменение выхода алкилата в процессе жидкофазного алкилирования изобутана бутиленами на катализаторе H-Y

Испытания проводились в условиях жидкофазного алкилирования (ЖА) при температуре 70 °С и давлении 2,0 МПа. При соотношении изобутан/бутилен равном 100/1 и объемной скорости подачи сырья 1 ч^{-1} .

В ходе испытания катализатора в течении 15 часов работы выход алкилата снижается с 0,7 до 0,6 г/г бутена. При этом наблюдается незначительное снижение октанового числа по исследовательскому методу (ОЧИМ) до 71 пункта. Последующая окислительная регенерация в течение 10 часов не приводит к восстановлению активности. Выход снижается до 0,50-0,44 г/г бутена. После 55 часов пилотного испытания катализатора H-Y выход составил 0,12 г/г бутена. В течение всего времени испытания значение октанового числа снижается до 47 пунктов.

В таблице 4 представлен усредненный углеводородный состав алкилата за различные интервалы времени пилотного испытания катализатора.

Полученные результаты свидетельствуют о снижении выхода целевых углеводородов C_8 . В составе алкилата, полученного в течении 15 часов работы, содержание углеводородов C_8 составило 49,0 % масс. Дальнейшее

испытание с последующей окислительной регенерацией приводит к снижению содержания изомеров октана в алкилате до 13,2 % масс., что в первую очередь связано с образованием более тяжелых побочных продуктов. Предположительно, протекание реакций диспропорционирования и рекомбинации молекул C_8H_{18} приводит к увеличению содержания углеводородов C_{9+} с 32,1 до 61,0 % масс.

С целью определения эффективности окислительной регенерации исследован образец катализатора Н-У методом термического анализа.

Полученные результаты дифференциально-термического анализа показывают наличие незначительного количества углеродсодержащих отложений на катализаторе (рисунок 6). На обеих кривых ДТА регистрируются эндо- и экзотермические эффекты. Первый эффект обусловлен удалением адсорбированных паров воды и газообразных примесей.

Таблица 4 – Углеводородный состав алкилата, полученного в процессе жидкофазного алкилирования изобутана бутиленами на катализаторе Н-У

Состав алкилата, % масс.	Интервал времени пилотного испытания		
	0-15 ч.	30-35 ч.	50-55 ч.
	ЖА	ЖА	ЖА
C_5	1,5	2,4	3,0
C_6	4,7	7,4	9,3
C_7	5,9	9,3	11,7
Сумма ДМГ	6,8	4,9	1,8
Сумма ТМП	49,0	34,9	13,2
Всего C_8	55,8	39,8	15,0
C_{9+}	32,1	41,2	61,0
Сумма:	100,0	100,0	100,0

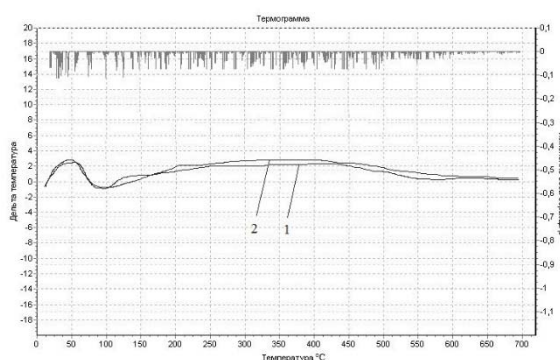


Рисунок 6 – Кривые термогравиметрического анализа катализатора Н-У после реакции алкилирования: 1 - после первого этапа регенерации; 2 - после второго этапа регенерации

Экзотермический эффект связан с выгоранием высокомолекулярных углеводородов, входящих в состав отложений, дезактивирующих катализатор. Незначительное изменение массы исследуемого образца катализатора подтверждает отсутствие высокомолекулярных продуктов уплотнения, при этом оценка изменения удельной площади поверхности катализатора Н-У показывает снижение с 393 до 160 m^2/g , что свидетельствует о спекании структуры катализатора и неэффективности окислительного способа регенерации.

Одним из альтернативных вариантов регенерации является перевод процесса в сверхкритические условия, что позволяет осуществлять регенерацию катализатора «*in situ*».

На следующем этапе исследовалась каталитическая активность катализатора Н-У в условиях фазового перехода углеводородов (5,0 МПа, 150 °С) в процессе алкилирования

Установлено, что после 15 часов работы катализатора, выход алкилата снижается с 0,7 до 0,6 г/г бутена (рисунок 7). Переход к сверхкритическим условиям изобутана (5,0 МПа, 150 °С) приводит к увеличению активности и стабильности используемой каталитической системы.

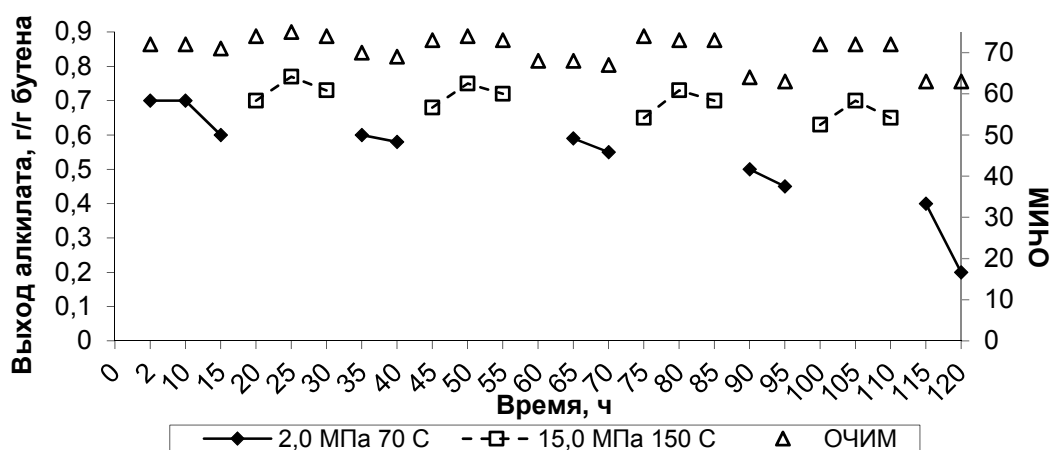


Рисунок 7 – Изменение выхода алкилата в условиях жидкофазного алкилирования и фазового перехода на катализаторе Н-У

В течение 120 часов испытания катализатора Н-У в условиях жидкофазного алкилирования и фазового перехода выход алкилата снижается с 0,7 до 0,2 г/г бутена. Перевод процесса в область сверхкритического изобутана увеличивает значение ОЧИМ алкилата от 3 до 10 пунктов. Растворяющая способность, диффузия и поверхностная десорбция флюида позволяет восстановить активность катализатора.

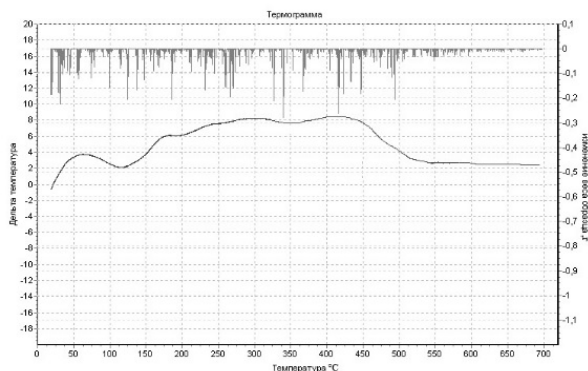


Рисунок 8 – Кривые термогравиметрического анализа катализатора Н-У после реакции алкилирования

Анализ углеводородного состава алкилата (нк-180 °С), полученного в режиме работы с регенерацией «*in situ*», представлен в таблице 5. Перевод процесса в область сверхкритического флюида интенсифицирует процесс регенерации «*in situ*», что увеличивает содержание изомеров октана в алкилате до 59,4 % масс.

Исследование дезактивированного катализатора Н-У после заключительного отрезка времени процесса алкилирования в традиционных условиях (рисунок 8)

выявило наличие коксогенных структур на его поверхности. На всем интервале эффекта наблюдается интенсивная потеря массы исследуемого образца катализатора. Удельная площадь поверхности образца катализатора снижается незначительно: до 389 м²/г.

Таким образом, перевод реакции в сверхкритическую область и проведение регенерации «*in situ*» увеличивает время активной работы катализатора без остановки блока на проведение операции регенерации.

Далее исследовалась каталитическая активность образца катализатора H-USY. Сравнительный анализ полученных результатов (рисунок 9) свидетельствует о том, что катализатор H-USY обладает более высокой каталитической активностью (1,61 г/г бутена). Окислительная регенерация частично позволяет восстановить активность катализатора.

Таблица 5 – Углеводородный состав алкилата, полученного в условиях жидкофазного алкилирования и фазового перехода на катализаторе H-Y.

Состав алкилата, % масс.	Интервал времени пилотного испытания			
	Начало пробега		Конец пробега	
	0-15 ч.	20-30 ч.	90-95 ч.	100-110 ч.
	ЖА	СКФП	ЖА	СКФП
C ₅	1,5	1,5	2,3	1,8
C ₆	4,7	4,5	7,3	5,6
C ₇	5,9	5,7	9,2	7,0
Сумма ДМГ	6,8	7,2	4,8	6,6
Сумма ТМП	49	52,2	34,7	47,8
Всего C ₈	55,8	59,4	39,5	54,4
C ₉₊	32,1	28,9	41,7	31,3
Сумма:	100,0	100,0	100,0	100,0

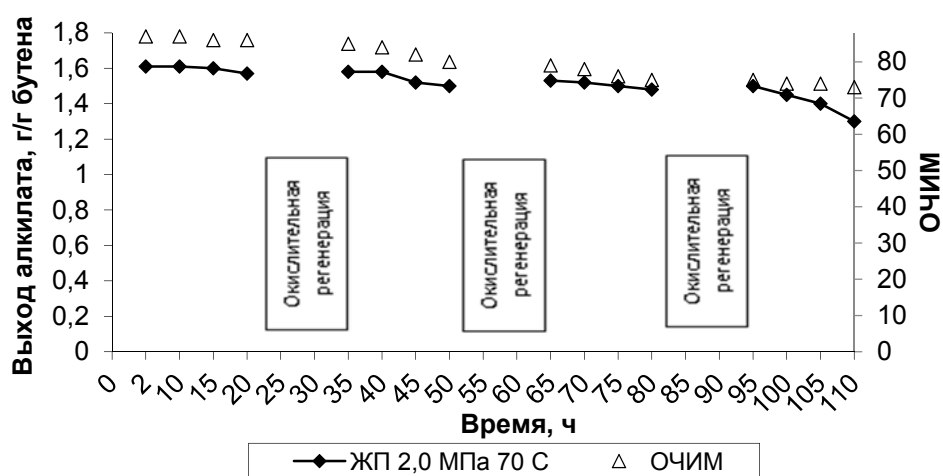


Рисунок 9 – Изменение выхода алкилата в процессе жидкофазного алкилирования изобутана бутиленами на катализаторе H-USY

После каждого этапа окислительной регенерации выход алкилата увеличивается (на 0,03 г/г бутена). В течение 110 часов испытания образца катализатора H-USY, выход алкилата снижается с 1,61 до 1,30 г/г бутена.

Установлено, что в течение первых 20 часов испытания, содержание целевых углеводородов C_8 в алкилате составляет 75,4 % масс (таблица 6). В последующих режимах жидкофазного алкилирования после каждого этапа окислительной регенерации происходит снижение содержания изомеров октана до 58,7 % масс. Значение октанового числа во всем интервале времени испытания снижается с 87 до 73 пунктов (рисунок 9).

Таблица 6 – Углеводородный состав алкилата, полученного в процессе жидкофазного алкилирования изобутана бутиленами на катализаторе H-USY

Состав алкилата, % масс.	Интервал времени пилотного испытания			
	0-20 ч.	35-50 ч.	65-80 ч.	95-110 ч.
	ЖА	ЖА	ЖА	ЖА
C_5	3	2,8	2,8	2,8
C_6	3,9	3,7	3,7	3,6
C_7	5,2	4,9	4,9	4,8
Сумма ДМГ	8,9	8,6	7,6	6,9
Сумма ТМП	66,5	64,3	56,9	51,8
Всего C_8	75,4	72,9	64,5	58,7
C_{9+}	12,5	15,6	24,1	30,1
Сумма:	100,0	100,0	100,0	100,0

Полученные результаты дифференциально-термического анализа свидетельствуют о наличии незначительного количества продуктов уплотнения на катализаторе после каждого этапа окислительной регенерации (рисунок 10).

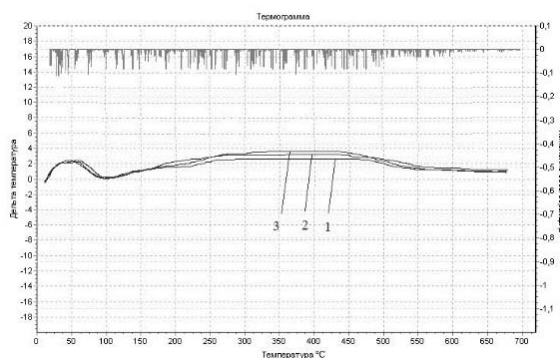


Рисунок 10 – Кривые термогравиметрического анализа катализатора H-USY после реакции алкилирования: 1- после первого этапа регенерации; 2- после второго этапа регенерации; 3- после третьего этапа регенерации

Установлено, что за 110 часов эксперимента удельная площадь поверхности образца катализатора H-USY снижается с 406 до 212 m^2/g . Полученные результаты также свидетельствуют о необратимых изменениях морфологии при окислительной регенерации.

Выход алкилата в течение 20 часов испытания в жидкофазном режиме снижается с 1,61 до 1,55 г/г бутена. Дальнейший перевод в сверхкритическую область позволяет восстановить каталитическую активность: выход алкилата в последующих 15 часах работы составил 1,6, 1,63 и 1,62 г/г бутена соответственно.

На следующем этапе исследовалась каталитическая активность катализатора H-USY в условиях фазового перехода изобутана в процессе алкилирования (рисунок 11).

Перевод реакции алкилирования в сверхкритическую область позволяет увеличить содержание целевых изомеров октана в алкилате с 75,4 до 76,3 % масс. (таблица 7), и, как следствие, приводит к увеличению октанового числа на 1-2 пункта.

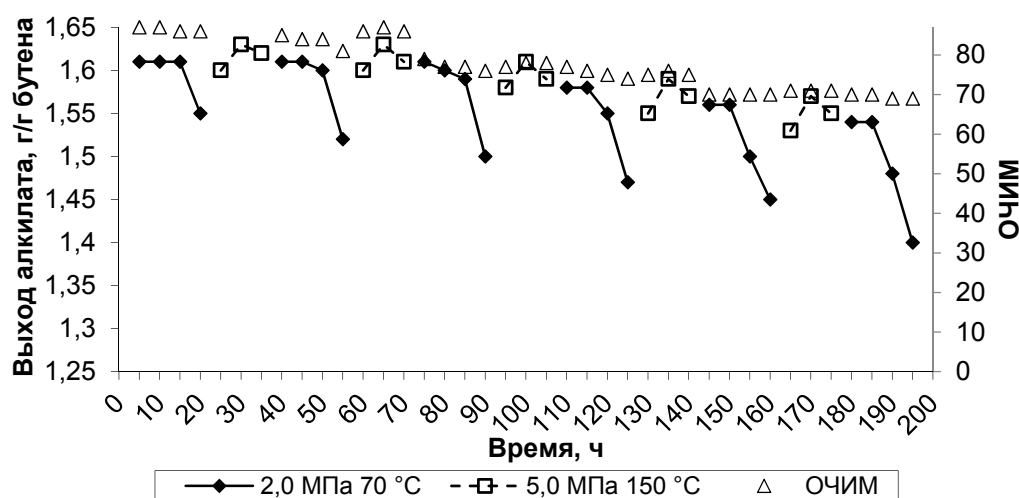


Рисунок 11 – Изменение выхода алкилата в условиях жидкофазного алкилирования и фазового перехода на катализаторе H-USY

На кривой ДТА (рисунок 12) закоксованного катализатора также наблюдаются аналогичные эндо- и экзотермические эффекты.

Установлено, что перевод процесса алкилирования в область сверхкритического субстрата позволяет регенерировать катализатор «*in situ*» и увеличить время его работы по сравнению с традиционным режимом с 110 до 195 часов. Регенерация «*in situ*» незначительно снижает удельную площадь поверхности катализатора до 402 м²/г.

Таблица 7 – Углеводородный состав алкилата полученного в условиях жидкофазного алкилирования и фазового перехода на катализаторе H-USY

Состав алкилата, % масс.	Интервал времени пилотного испытания			
	Начало пробега		Конец пробега	
	0-20 ч.	25-35 ч.	145-160 ч.	165-175 ч.
	ЖА	СКФП	ЖА	СКФП
C ₅	3	3,4	3,1	3,1
C ₆	3,9	4,4	4,0	4,1
C ₇	5,2	5,8	5,4	5,5
Сумма ДМГ	8,9	9,0	6,2	6,3
Сумма ТМП	66,5	67,3	46,1	47,0
Всего C ₈	75,4	76,3	52,3	53,3
C ₉₊	12,5	10,1	35,2	34,0
Сумма:	100,0	100,0	100,0	100,0

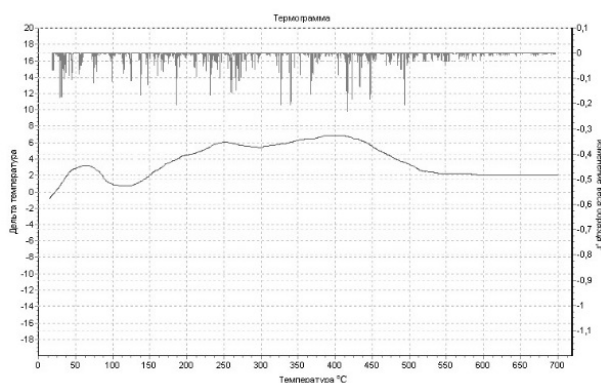


Рисунок 12 – Кривые термогравиметрического анализа катализатора H-USY после реакции алкилирования

Далее проводили испытания образца катализатора LaH-USY в традиционных условиях с периодической окислительной регенерацией (рисунок 13). После первых 30 часов пробега выход алкилата снижается с 2,03 до 1,8 г/г бутена. Последующая окислительная регенерация частично восстанавливает активность катализатора, выход увеличивается до 1,95 г/г бутена. За 320 часов работы катализатора выход алкилата снижается до 1,7 г/г бутена.

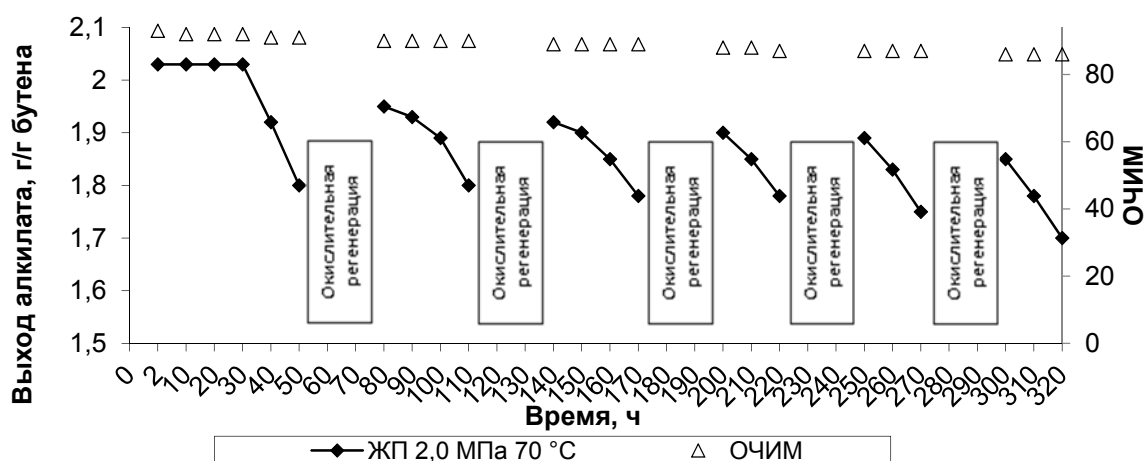


Рисунок 13 – Изменение выхода алкилата в процессе жидкофазного алкилирования изобутана бутиленами на катализаторе LaH-USY

Анализ углеводородного состава алкилата (таблица 8) показывает, что содержание изомеров октана снижается с 87 до 78,3 % масс, содержание углеводородов C₉₊ увеличивается с 6,7 до 15,4 % масс., значение ОЧИМ также снижается с 93 до 86 пунктов. Результаты ДТА образцов катализатора LaH-USY (рисунок 14) демонстрируют незначительное содержание высокомолекулярных углеводородов на катализаторе, при этом наблюдается снижение удельной площади поверхности с 198 до 76 м²/г.

Таблица 8 – Углеводородный состав алкилата полученного в процессе жидкофазного алкилирования изобутана бутиленами на катализаторе LaH-USY.

Состав алкилата, % масс.	Интервал времени пилотного испытания					
	0-50 ч.	80-110 ч.	140-170 ч.	200-220 ч.	250-270 ч.	300-320 ч.
	ЖА	ЖА	ЖА	ЖА	ЖА	ЖА
C ₅	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
C ₆	2,1	2,2	2,2	2,1	2,1	2,1
C ₇	3,1	3,2	3,2	3,1	3,1	3,1
Сумма ДМГ	10,2	9,8	9,6	9,5	9,4	9,2
Сумма ТМП	76,8	73,7	72,5	71,7	71,0	69,1
Всего C ₈	87	83,4	82,1	81,3	80,4	78,3
C ₉₊	6,7	10,1	11,4	12,4	13,3	15,4
Сумма:	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

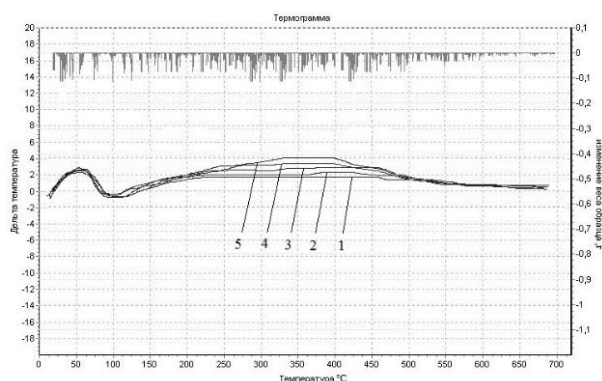


Рисунок 14 – Кривые термогравиметрического анализа катализатора LaH-USY после реакции алкилирования: 1 – после первого этапа регенерации; 2 – после второго этапа регенерации; 3 – после третьего этапа регенерации; 4 – после четвертого этапа регенерации; 5 – после пятого этапа регенерации

Далее исследовано изменение активности катализатора с периодической регенерацией водородом при температуре 300 °С, давлении 1,5 МПа, скоростью подачи H₂ 40мл/мин*Г_{кат} в течение 24 часов (рисунок 15).

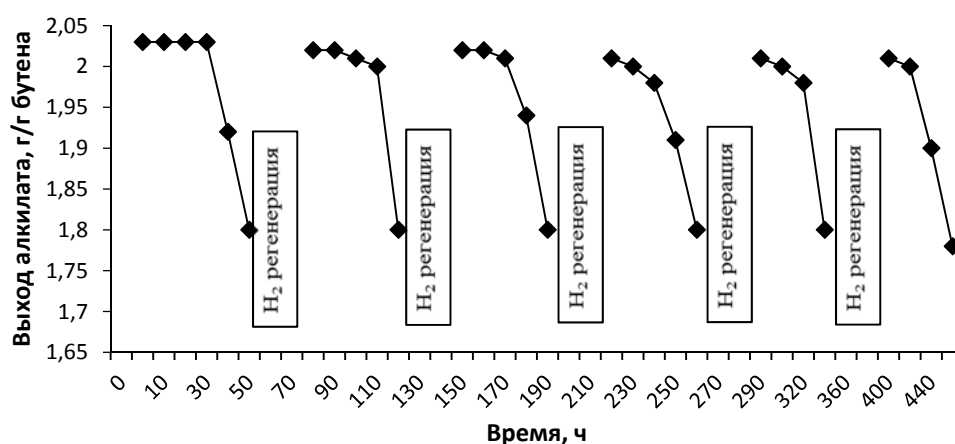


Рисунок 15 – Изменение выхода алкилата в процессе жидкофазного алкилирования изобутана бутиленами с применением регенерации водородом на катализаторе LaH-USY

В течение первых 50 часов работы катализатора выход алкилата снижался от 2,03 до 1,80 г/г бутена. Последующая водородная регенерация восстанавливает активность катализатора, и выход алкилата увеличивается до 2,02 г/г бутена. В течение 460 часов и 5 этапов периодической водородной регенерации выход алкилата не снижается ниже приемлемого значения и сохраняется на уровне 2,01-2,03 г/г бутена. В течение всего пробега и регенерации водородом удельная площадь поверхности снижается незначительно до 194 м²/г.

Таким образом, регенерация водородом по сравнению с окислительной регенерацией позволяет восстановить каталитическую активность без изменения морфологических характеристик образца.

Далее исследован образец LaH-USY в условиях традиционного алкилирования и фазового перехода изобутана. Катализатор продемонстрировал высокую стабильность и каталитическую активность в течение 1270 часов испытания (рисунок 16). В течение всего времени испытания выход алкилата изменяется с 2,03 до 1,8 г/г бутена.

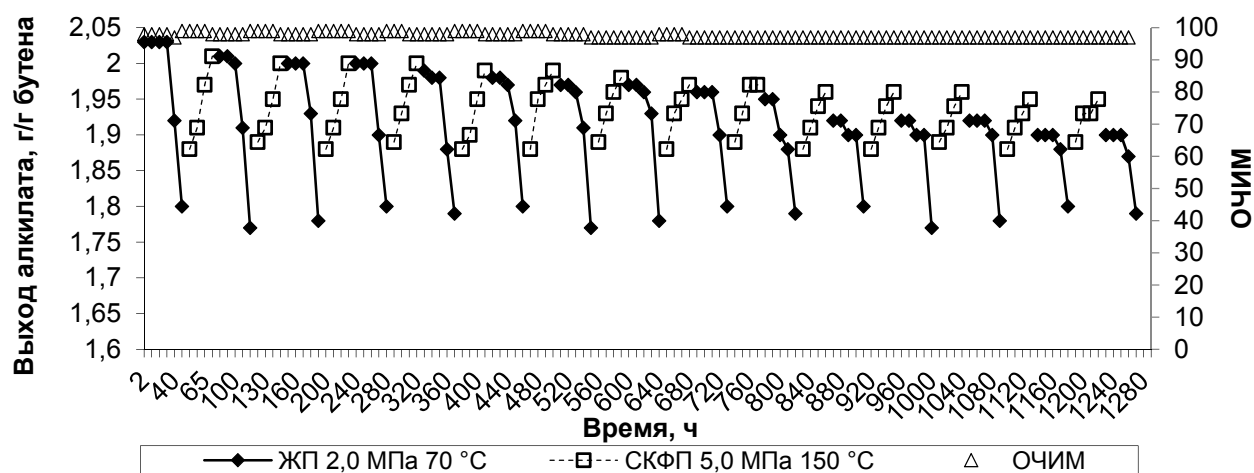


Рисунок 16 – Изменение выхода алкилата в условиях жидкофазного алкилирования и фазового перехода на катализаторе LaH-USY

Таблица 9 – Углеводородный состав алкилата, полученного в условиях жидкофазного алкилирования и фазового перехода на катализаторе LaH-USY

Состав алкилата, % масс.	Интервал времени пилотного испытания			
	Начало пробега		Конец пробега	
	0-50 ч.	55-70 ч.	1140-1180 ч.	1190-1270 ч.
	ЖП	СКФП	ЖП	СКФП
C ₅	1,1	1,2	2,1	1,7
C ₆	2,1	2,3	3,9	3,3
C ₇	3,1	3,4	5,8	4,8
Сумма ДМГ	10,2	10,2	9,5	9,8
Сумма ТМП	76,8	76,5	71,6	73,6
Всего C ₈	87,0	86,7	81,1	83,4
C ₉₊	6,7	6,4	7,1	6,8
Всего:	100,0	100,0	100,0	100,0

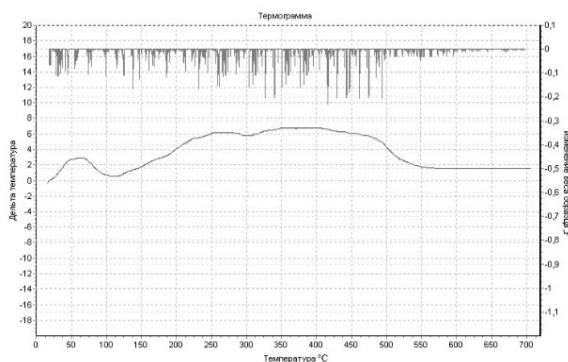


Рисунок 17 – Кривые термогравиметрического анализа катализатора LaH-USY после реакции алкилирования

Анализ углеводородного состава алкилата (таблица 9) показывает, что содержание изомеров октана снижается с 87 до 86,7 % масс, содержание углеводородов C_{9+} снижается с 6,7 до 6,4 % масс., значение ОЧИМ снижается незначительно до 97 пунктов.

Исследование катализатора LaH-USY после заключительного отрезка времени процесса алкилирования в традиционных условиях (рисунок 17) выявило наличие коксогенных структур на его поверхности. Наблюдаемые тепловые эффекты для данного образца показывают аналогичные предыдущим образцам закономерности.

Удельная площадь поверхности образца катализатора LaH-USY снижается незначительно до 196 м²/г.

Анализ результатов исследований показывает, что в результате фазового перехода и интенсификации регенерации «*in situ*» существенно увеличивается ресурс работы катализатора и эффективность процесса на всех образцах катализаторов. На наиболее эффективном образце LaH-USY ресурс работы катализатора составил 1270 часов. По нашему мнению, результат достигается как за счет особенностей дизайна катализатора, так и за счет реализации регенерации «*in situ*», в котором реакционный процесс совмещен с регенерацией.

На заключительном этапе исследован процесс, включающий традиционный режим алкилирования, регенерации «*in situ*» и водородом.

Установлено, что в течение первых 1270 часов работы катализатора (рисунок 18) в условиях жидкофазного и фазового перехода углеводородов в процессе алкилирования изобутана олефинами, выход алкилата снижается с 2,03 до 1,87 г/г бутена. Первый этап водородной регенерации в течение 24 часов позволяет восстановить выход алкилата до 2,02 г/г бутена. В течение 4000 часов пробега и трех этапов регенерации водородом выход алкилата поддерживается на уровне не менее 2,01 г/г бутена.

Результаты дифференциально-термического анализа образца катализатора после 4000 часов испытания в процессе алкилирования изобутана олефинами установили наличие незначительного количества высокомолекулярных продуктов уплотнения (рисунок 19).

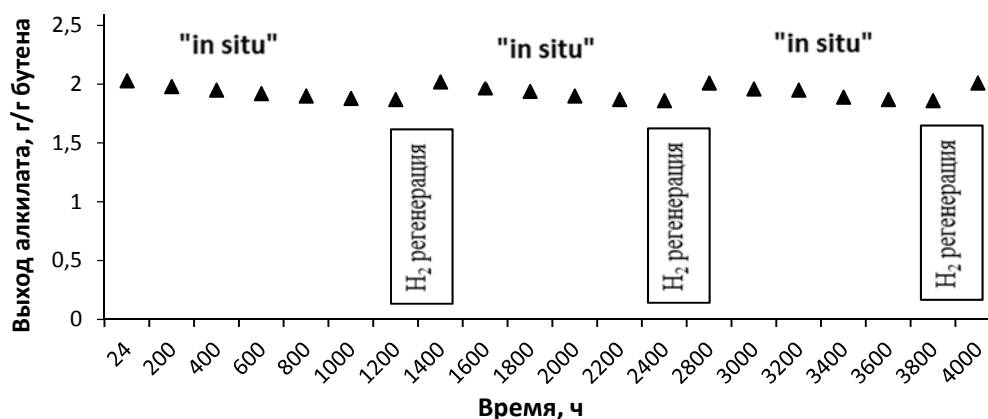


Рисунок 18 – Изменение выхода алкилата в условиях традиционного алкилирования с регенерацией «*in situ*» и водородом

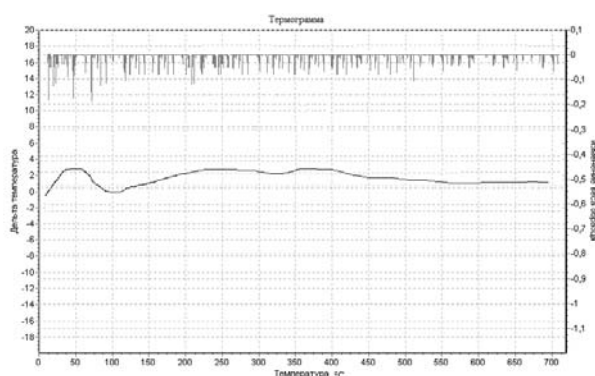


Рисунок 19 – Кривые термогравиметрического анализа катализатора LaH-USY после реакции алкилирования

Анализ качества бензиновой фракции НК-180 °С продукта процесса как компонента товарного автобензина на соответствие ГОСТ 32513-2013 показал, что фракция НК-180 °С по всем параметрам соответствует экологическому классу К5 действующего ГОСТ на автомобильные бензины и может быть использована в качестве компонента приготовления товарного топлива.

В пятой главе на основании приведенных данных, изложенных в настоящей работе, предложена принципиальная технологическая схема процесса алкилирования изобутана олефинами на цеолитсодержащих катализаторах.

Исходя из данных о составе изобутановой и бутан-бутиленовой фракций, а также состава алкилата, получаемого в результате алкилирования изобутана олефинами, рассчитана установка производительностью – 300 000 т/год = 37500 кг/ч по алкилбензину (таблица 10).

Далее проведена технико-экономическая оценка промышленной реализации установки алкилирования, стоимость основных производственных фондов определена в результате сводного сметного расчета. Срок окупаемости проекта составляет 3 года 11 месяцев.

Таблица 10 – Материальный баланс установки алкилирования изобутана олефинами на цеолитсодержащем катализаторе

Приход			Расход		
Состав	кг/ч	% масс.	Состав	кг/ч	% масс.
Изобутановая фракция	19909	29,29	Бутановая фракция (1-2 % масс. олефинов C ₄ [≡])	28834	42,42
Бутан-бутеновая фракция (40 % масс. олефинов C ₄ [≡])	48063	70,71	Алкилбензин	37500	55,17
			Тяжелый алкилат	1638	2,41
Итого:	67972	100,00	Итого:	67972	100,00

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1 Синтезированы эффективные катализаторы на основе модифицированных поликатион-декатенированных цеолитов Y методом ионного обмена на катионы NH₄⁺ и La³⁺. Установлено, что снижение содержания Na₂O в образцах катализаторов H-Y и H-USY с 0,25 до 0,03 % масс., позволяет увеличить выход алкилата в два раза. Выявлено, что введение в структуру катализатора La₂O₃ (LaH-USY) в количестве 11,32 % масс., приводит к увеличению выхода до 2,03 г/г бутена.

2 Установлено, что максимальный выход алкилата достигается в традиционных условиях при температуре 70 °С, соотношении изобутан/бутилен равном 100/1, давлении 2,0 МПа, объемной скорости подачи 1 ч⁻¹. Увеличение объемной скорости подачи бутиленов инициирует побочные реакции олигомеризации, что приводит к снижению выхода алкилата на 62 % масс. Увеличение температуры с 40 до 70 °С в процессе исследования активности катализаторов H-Y, H-USY и LaH-USY позволяет увеличить выход с 0,45 до 0,71, с 1,37 до 1,56 и с 1,80 до 2,03 г/г бутена соответственно.

3 Определено, что в условиях фазового перехода углеводородов инициируется процесс регенерации «*in situ*», который существенно увеличивает эффективность процесса алкилирования (выход алкилата не менее 1,8 г/г бутена) и ресурс работы катализатора до 1270 часов. Результат

достигается, как за счет особенностей дизайна катализатора, так и за счет реализации условий фазового перехода, в котором реакционный процесс совмещен с регенерацией.

4 Установлено, что водородная регенерация восстанавливает активность катализатора до уровня свежего – выход алкилата 2,01-2,03 г/г бутена, и по сравнению с окислительной регенерацией, восстанавливает каталитическую активность без изменения морфологических характеристик образца - удельная площадь поверхности снижается незначительно с 198 до 194 м²/г.

5 Выявлено, что применение традиционного алкилирования с регенерацией «*in situ*» и водородом увеличивает общий срок службы катализатора до 4000 часов, что позволяет рассматривать данное техническое решение для промышленной реализации процесса твердокислотного алкилирования изобутана олефинами.

6 Техничко-экономическая оценка показала, что реализация технологического комплекса алкилирования изобутана олефинами на цеолитсодержащем катализаторе является экономически эффективной. Срок окупаемости проекта составляет 3 года 11 месяцев.

Основные работы, опубликованные по материалам диссертации:

- в вудеющих рецензируемых журналах и изданиях, утвержденных ВАК РФ:

1 Хамзин Ю.А., Катализаторы на основе цеолитов и цеолитоподобных материалов для переработки легкого углеводородного сырья в компоненты моторных топлив / Ю.А. Хамзин, А.Р. Давлетшин, М.Н. Рахимов, Э.М. Мовсумзаде, А.Э. Шадрин // Нанотехнологии в строительстве, –2017, – Т. 9, – № 5, – с. 134-148.

2 Хамзин Ю.А. Исследование комплексной регенерации цеолитсодержащих катализаторов с целью интенсификации процесса алкилирования изобутана олефинами / Хамзин Ю.А., Теляшев Э.Г., Ширязданов Р.Р., Давлетшин А.Р., Салимова М.Р., Шадрин А.Э. // Нефтегазовое дело, – 2018, – № 5. – с. 6-16. <http://dx.doi.org/10.17122/ogbus-2018-5-6-16>

- в публикациях в изданиях, включенных в международные базы *Web of Science* и *Scopus*:

3 Хамзин Ю.А. Факторы, определяющие стабильность катализаторов алкилирования на основе цеолитов Y / Хамзин Ю.А., Шириязданов Р.Р., Теляшев Э.Г., Давлетшин А.Р. // *Химия и технология топлив и масел*, – 2017, – № 5, – с. 29-32. [Chemistry and Technology of Fuels and Oils, – 2017, – V. 53. – № 5. – P. 675-682].

4 Хамзин Ю.А. Влияние фазового состава катализаторов на основе модифицированного цеолита типа Y на выход углеводородов C₈ в процессе алкилирования изобутана олефинами / Хамзин Ю.А., Шириязданов Р.Р., Теляшев Э.Г., Давлетшин А.Р., Шадрин А.Э., Бахонина Е.И. // *Химия и технология топлив и масел*, – 2017, – № 6, – с. 28-30. [Chemistry and Technology of Fuels and Oils, – 2018, – V. 53. – № 6. – P. 875-878].

5 Хамзин Ю.А. Алкилирование изобутана олефинами на цеолитсодержащих катализаторах с регенерацией *in situ* / Ю.А. Хамзин, Р.Р. Шириязданов, А.Р. Давлетшин, А.Э. Шадрин // *Химия и технология топлив и масел*, – 2018, – № 2, – с. 29-30. [Chemistry and Technology of Fuels and Oils, – 2018, – V. 54. – № 2. – P. 166-172].

6 Хамзин Ю.А. Применение окислительной регенерации цеолитсодержащих катализаторов в процессе твердокислотного алкилирования изобутана олефинами / Ю.А. Хамзин, Р.Р. Шириязданов, А.Р. Давлетшин, А.Б. Мурзабекова, Н.В. Якупов, А.Э. Шадрин // *Химия и технология топлив и масел*, – 2018, – № 3, – с. 23-36. [Chemistry and Technology of Fuels and Oils, – 2018, – V. 54. – № 3. – P. 278-283].

- в материалах различных конференций:

7 Хамзин Ю.А. Фазовые переходы при алкилировании на гетерогенном катализаторе / Хамзин Ю.А., Абдюшев Р.Р., Теляшев Э.Г., Шириязданов Р.Р., Давлетшин А.Р., Каримова А.Р., Хакимов В.Н., Дойницына Л.С., Ипатов Е.А., Рахимов М.Н. // VIII Научно-практическая конференция «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации» 14-19 сентября, г. Зеленоградск 2015. 3-17.

8 Хамзин Ю.А. Модифицированные цеолиты структуры FAU в процессе алкилирования / Ю.А. Хамзин, Р.Р. Абдюшев, Э.Г. Теляшев, Р.Р. Шириязданов, А.Р. Давлетшин // 7-я Всероссийская цеолитная

конференция «Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы. – г. Звенигород 2015. - с. 184.

9 Хамзин Ю.А. Цеолитсодержащие катализаторы в процессе алкилирования изобутана бутиленами / Ю.А. Хамзин, Г.К. Гаекулова, Р.Р. Ширияданов, А.Р. Давлетшин. // 8-ая Всероссийская цеолитная конференция. Уфа, 18-20 июня 2018 г. с. 143-144.