

УДК 544.478.7

**ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСНОЙ РЕГЕНЕРАЦИИ
ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ
С ЦЕЛЬЮ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ПРОЦЕССА
АЛКИЛИРОВАНИЯ ИЗОБУТАНА ОЛЕФИНАМИ**

**INVESTIGATION OF COMPLEX REGENERATION
OF ZEOLITE-CONTAINING CATALYSTS FOR INTENSIFICATION
OF THE ALKYLATION PROCESS OF ISOBUTANE BY OLEFINES**

**Хамзин Ю.А., Теляшев Э.Г., Шириязданов Р.Р., Давлетшин А.Р.,
Салимова М.Р., Шадрина А.Э., Махмутова О.Н.**

**Уфимский государственный нефтяной технический университет,
г. Уфа, Российская Федерация**

**Yu.A. Khamzin, E.G. Telyashev, R.R. Shiriyazdanov, A.R. Davletshin,
M.R. Salimova, A.E. Shadrina, O.N. Makhmutova**

**Ufa State Petroleum Technical University,
Ufa, Russian Federation**

e-mail: davletshinar@list.ru

Аннотация. В работе представлены результаты пилотных испытаний синтезированного катализатора на основе цеолита структуры фожазит тип Y в поликатион-декатенированной форме в процессе алкилирования изобутана олефинами в комплексе с регенерациями сверхкритическим флюидом и в среде водорода. Исследование каталитической активности образца катализатора показало, что применение регенерации водородом частично дезактивированного катализатора позволяет восстанавливать активность катализатора до уровня выхода алкилата 2,01-2,03 г/г бутен. Комбинирование режимов работы катализатора в условиях жидкофазного

и сверхкритического алкилирования изобутана бутиленами и регенерации водородом позволяет организовать процесс алкилирования в течение 4000 ч.

Abstract. The paper presents the results of pilot tests of a synthesized zeolite catalyst based on the faujasite type Y structure in a polycation-decationated form during the alkylation of isobutane with olefins in a complex with supercritical fluid regeneration and hydrogen media. A study of the catalytic activity of a catalyst sample showed that the use of hydrogen regeneration of a partially deactivated catalyst allows the activity of the catalyst to be reduced to the level of alkylate yield of 2.01-2.03 g/g of butene. Combining the operating modes of the catalyst under conditions of liquid-phase and supercritical alkylation of isobutane with butenes and regeneration with hydrogen allows organizing the alkylation process for 4000 hours.

Ключевые слова: окислительная регенерация, сверхкритические флюидные технологии, алкилирование, цеолит, бутан-бутиленовая фракция, регенерация водородом.

Key words: oxidative regeneration, supercritical fluid technologies, alkylation, zeolite, butane-butylene fraction, hydrogen regeneration.

Введение

В настоящее время все большее внимание уделяется производству экологически чистых топлив норм ЕВРО-5. Воздействие продуктов сжигания автобензина на окружающую среду напрямую связано с его свойствами и составом [1].

Предпочтительным компонентом смешения для получения товарного автобензина является алкилат – продукт процесса алкилирования изобутана олефинами, где традиционными катализаторами являются серная и плавиковая кислоты. Обе кислоты имеют серьезные недостатки ввиду их высокой токсичности и коррозионной активности.

Основной проблемой, препятствующей внедрению гетерогенных катализаторов вместо экологически опасных минеральных кислот, являются низкий срок межрегенерационной работы катализатора, вызванный реакциями сопряженной олигомеризации олефинов, вторичным алкилированием продуктов C_8 , крекингом части целевых продуктов на насыщенные и ненасыщенные фрагменты, причем последние, образуясь непосредственно на кислотных активных центрах, выступают прекурсорами кокса [2-4].

Традиционным процессом регенерации дезактивированных гетерогенных катализаторов нефтепереработки и нефтехимии является контролируемый выжиг кокса (окислительная регенерация). Известно, что такой подход регенерации приводит к необратимой потере активности катализатора в результате его спекания и кристаллизации. Альтернативным подходом является использование органических экстрагентов в суб- и сверхкритических условиях [5]. Благодаря высокой диффузионной способности молекулы сверхкритического флюида одновременно быстро входят в кластер и покидают их.

Ранее авторами проведён ряд исследований, направленный на применение окислительной регенерации цеолитсодержащих катализаторов алкилирования изобутана олефинами. Установлено, что данный подход сокращает межрегенерационный срок службы катализатора [6].

Целью работы является исследование применения комплекса способов периодической регенерации водородом и сверхкритическим флюидом частично дезактивированного цеолитсодержащего катализатора алкилирования с целью увеличения его срока эксплуатации.

Экспериментальная часть

Процесс алкилирования изобутана олефинами с водородной регенерацией и регенерацией «*in situ*» проводили с использованием

синтезированного ранее катализатора на пилотной установке с объемом реактора 500 см³.

Углеводородный состав полученных продуктов реакции определяли на газовом хроматографе серии «Хроматэк-Кристалл 5000.2» с пламенно-ионизационным детектором и высокоэффективной капиллярной колонкой типа НР-1 (DB-1) 50 м x 0,21 мм x 0,5 мкм.

Обсуждение экспериментальных данных

В работе [6] представлены ранее полученные результаты применения окислительной регенерации цеолитсодержащего катализатора алкилирования изобутана олефинами. В процессе алкилирования и периодической окислительной регенерации выход алкилата снижается с 2,03 до 1,7 г/г бутен, и общий срок эксплуатации катализатора составил 320 ч.

Перевод реакции алкилирования в условия сверхкритического субстрата (5,0 МПа, 150 °С) позволяет восстанавливать активность катализаторов «*in situ*», что способствует увеличению времени службы и, как следствие, увеличению стабильной работы до 1270 ч эксплуатации катализатора, выход алкилата снижается с 2,03 до 1,87 г/г бутен [7].

На первом этапе исследовалось изменение активности катализатора с периодической регенерацией водородом при температуре 300 °С, давлении 1,5 МПа и объемной скорости подачи Н₂ 40 мл/мин*Г_{кат} в течение 24 ч.

В течение первых 50 ч работы катализатора выход алкилата в процессе алкилирования изобутана олефинами снижался с 2,03 до 1,80 г/г бутен (рисунок 1). Последующая водородная регенерация восстанавливает активность катализатора, и, как следствие, выход алкилата увеличивается до 2,02 г/г бутен. В течение следующих 50 ч испытания катализатора выход снижается также до 1,8 г/г бутен. Предположительно эффективность регенерации водородом связана реакцией гидрокрекинга высокомолекулярных соединений, которые являются предшественниками

кокса, дезактивирующими катализатор. Авторами [8] установлено, что продуктами реакции гидрокрекинга, как правило, являются насыщенные короткоцепочечные молекулы, преимущественно бутан.

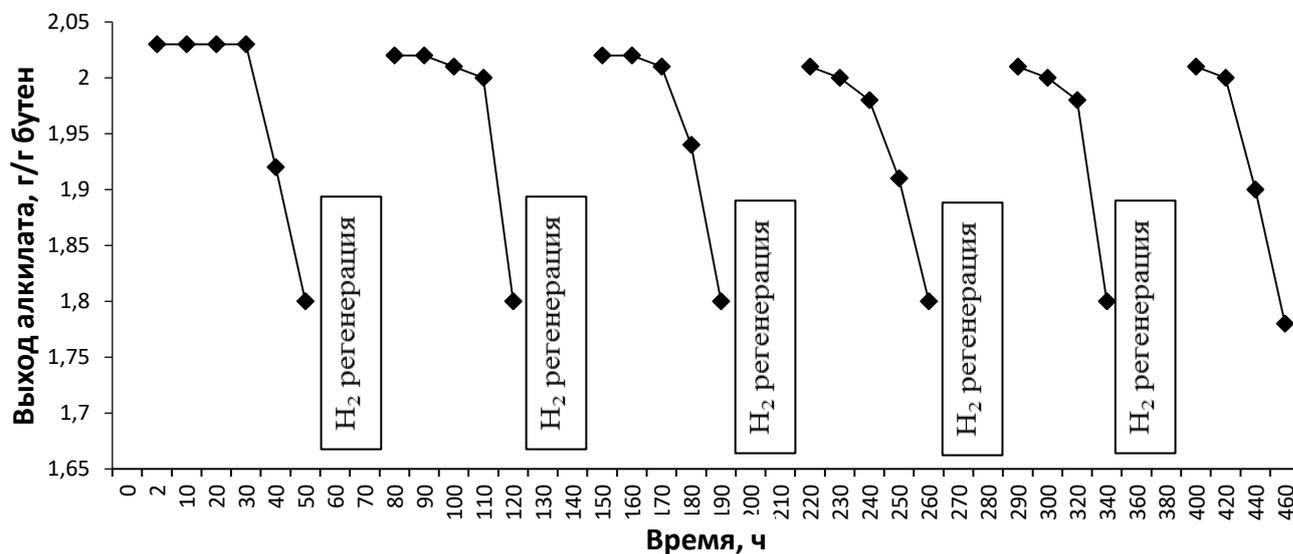


Рисунок 1. Изменение выхода алкилата в процессе жидкофазного алкилирования изобутана бутиленами с применением регенерации водородом на катализаторе LaH-USY

Из механизма дезактивации катализатора следует, что снижение скорости алкилирования из-за потери активности приводит к высокой концентрации олефинов внутри пор катализатора, что инициирует побочную реакцию олигомеризации. Образующиеся олигомеры накапливаются в объеме катализатора, что приводит к снижению объема микропор. Немаловажным фактором является способность карбокатионов с двумя или более двойными связями подвергаться циклизации с образованием ароматических соединений [9].

Таким образом, в течение 460 ч и 5 этапов периодической водородной регенерации выход алкилата не снижается ниже приемлемого значения и сохраняется на уровне 2,01-2,03 г/г бутен. Стоит отметить, что в течение 460 ч испытания катализатора и пяти этапов регенерации водородом, удельная площадь поверхности снижается незначительно с 198 до 194 м²/г.

На следующем этапе исследован вариант комплексной регенерации цеолитсодержащего катализатора алкилирования с применением регенерации сверхкритическим флюидом («*in situ*») и регенерации водородом при аналогичных условиях.

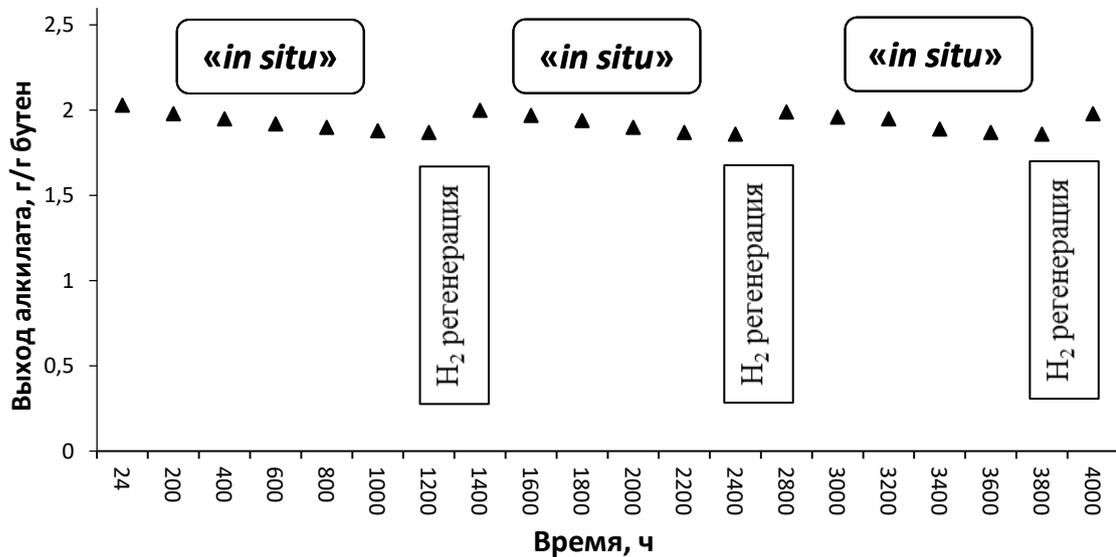


Рисунок 2. Изменение выхода алкилата в процессе жидкофазного алкилирования в комплексе регенерации «*in situ*» и регенерации водородом

Установлено, что в течение первых 1270 ч работы катализатора (рисунок 2) в условиях жидкофазного и сверхкритического алкилирования изобутана бутиленами выход алкилата снижается с 2,03 до 1,87 г/г бутен. Первый этап водородной регенерации в течение 24 ч позволяет восстановить выход алкилата до 2,02 г/г бутен. В последующие 2730 ч работы катализатора в аналогичных условиях процесса алкилирования и 2 этапов регенерации водородом выход алкилата снижается с 2,03 до 2,01 г/г бутен.

Выводы

В результате проведения пилотных испытаний установлено, что применение регенерации водородом позволяет практически полностью восстановить активность катализатора. Выход алкилата в течение 460 ч

испытания катализатора составляет 2,01-2,03 г/г бутен. Гидрокрекинг высокомолекулярных углеводородов приводит к удалению соединений, дезактивирующих активные центры, что способствует регенерации цеолитсодержащего катализатора.

Использование комплексного подхода регенерации в сверхкритических условиях и регенерации водородом позволяет организовать процесс алкилирования изобутана олефинами на цеолитсодержащих катализаторах в течение 4000 ч.

Таким образом, результаты исследований могут послужить основой для разработки промышленной технологии твердокислотного алкилирования изобутана олефинами.

Работа проведена в рамках выполнения проектной части государственного задания № 10.1448.2017/4.6.

Список используемых источников

1. Stell J. 2001 Worldwide Refining Survey // Oil and Gas Journal. 2001. Vol. 99. 74 p.
2. Cardona F., Gnep N.S., Guisnet M., Szabo G., Nascimento E. Reactions Involved in the Alkylation of Isobutane with 2-butene and with Propene on a USHY Zeolite // Applied Catalysis A: General. 1995. Vol. 128. P. 243-257.
3. Garwood W.E., Leaman W.K., Myers C.G., Plank C.J. Isoparaffin-Olefin Alkylation Using Crystalline Zeolite Catalyst. Пат. США №3251902, 1963.
4. de Jong K.R., Mesters C.M.A.M., Peferoen D.G.R., van Brugge P.T.M., deGroot C. Paraffin Alkylation Using Zeolite Catalysts in a Slurry Reactor: Chemical Engineering Principles to Extend Catalyst Lifetime // Chemical Engineering Science. 1996. Vol. 51. P. 2053-2060.

5. Хамзин Ю.А., Хакимов В.Н., Шириязданов Р.Р., Давлетшина А.Р., Ипатов Е.А., Дойницына Л.С., Имашев У.Б., Удалова Е.А. Регенерация катализатора среднетемпературной изомеризации в среде сверхкритического диоксида углерода модифицированного изоалканами C_5-C_6 // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2015. Т. 10. № 3. С. 71-82.

6. Хамзин Ю.А., Шириязданов Р.Р., Давлетшин А.Р., Мурзабекова А.Б., Якупов Н.В., Шадрин А.Э. Применение окислительной регенерации цеолитсодержащих катализаторов в процессе твердокислотного алкилирования изобутана олефинами // Химия и технология топлив и масел. 2018. № 3. С. 23-26.

7. Хамзин Ю.А., Шириязданов Р.Р., Давлетшин А.Р., Шадрин А.Э. Алкилирование изобутана олефинами на цеолитсодержащих катализаторах с регенерацией *in situ* // Химия и технология топлив и масел. 2018. № 2. С. 18-21.

8. Klingmann R., Josl R., Traa Y., Glaser R., Weitkamp J. Hydrogenative Regeneration of a Pt/La-Y Zeolite Catalyst Deactivated in the isobutane/n-butene Alkylation // Applied Catalysis A: General. 2005. No. 281. P. 215-223.

9. Nivarthi G., He Y., Seshan K., Lercher J. Elementary Mechanistic Steps and the Influence of Process Variables in Isobutane Alkylation over H-BEA // Journal of catalysis. 1998. No. 176. P. 192-203.

References

1. Stell J. 2001 Worldwide Refining Survey. *Oil and Gas Journal*, 2001, Vol. 99. 74 p.

2. Cardona F., Gnep N.S., Guisnet M., Szabo G., Nascimento E. Reactions Involved in the Alkylation of Isobutane with 2-butene and with Propene on a USHY Zeolite. *Applied Catalysis A: General*, 1995, Vol. 128, pp. 243-257.

3. Garwood W.E., Leaman W.K., Myers C.G., Plank C.J. *Isoparaffin-Olefin Alkylation Using Crystalline Zeolite Catalyst*. Patent of USA, No. 3251902, 1963.

4. de Jong K.R., Mesters C.M.A.M., Peferoen D.G.R., van Brugge P.T.M., deGroot C. Paraffin Alkylation Using Zeolite Catalysts in a Slurry Reactor: Chemical Engineering Principles to Extend Catalyst Lifetime. *Chemical Engineering Science*, 1996, Vol. 51, pp. 2053-2060.

5. Khamzin Yu.A., Khakimov V.N., Shiriyazdanov R.R., Davletshina A.R., Ipatova E.A., Doinitsyna L.S., Imashev U.B., Udalova E.A. Regeneratsiya katalizatora srednetemperaturnoi izomerizatsii v srede sverkhkriticheskogo dioksida ugleroda modifitsirovannogo izoalkanami S₅-S₆ [Regeneration of the Catalyst for Medium Temperature Isomerization in Supercritical Carbon Dioxide Modified with Isoalkanes C₅-C₆]. *Sverkhkriticheskie Flyuidy: Teoriya i Praktika – Supercritical Fluids. Theory and Practice*, 2015, Vol. 10, No. 3, pp. 71-82. [in Russian].

6. Khamzin Yu.A., Shiriyazdanov R.R., Davletshin A.R., Murzabekova A.B., Yakupov N.V., Shadrina A.E. Primenenie okislitel'noi regeneratsii tseolitsoderzhashchikh katalizatorov v protsesse tverdokislotnogo alkilirovaniya izobutana olefinami [Application of Oxidative Regeneration of Zeolite-Containing Catalysts to Solid-Acid Alkylation of Isobutane by Olefins]. *Khimiya i tekhnologiya topliv i masel – Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 2018, No. 3, pp. 23-26. [in Russian].

7. Khamzin Yu.A., Shiriyazdanov R.R., Davletshin A.R., Shadrina A.E. Alkilirovanie izobutana olefinami na tseolitsoderzhashchikh katalizatorakh s regeneratsiei in situ [Alkylation of Isobutane by Olefins on Zeolite-Containing Catalysts with In-Situ Catalyst Regeneration]. *Khimiya i tekhnologiya topliv i masel – Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 2018, No. 2, pp. 18-21. [in Russian].

8. Klingmann R., Josl R., Traa Y., Glaser R., Weitkamp J. Hydrogenative Regeneration of a Pt/La-Y Zeolite Catalyst Deactivated in the isobutane/n-butene Alkylation. *Applied Catalysis A: General*, 2005, No. 281, pp. 215-223.

9. Nivarthy G., He Y., Seshan K., Lercher J. Elementary Mechanistic Steps and the Influence of Process Variables in Isobutane Alkylation over H-BEA. *Journal of Catalysis*, 1998, No. 176, pp. 192-203.

Сведения об авторах

About the authors

Хамзин Ю.А., ассистент кафедры «Газохимия и моделирование химико-технологических процессов», ФГБОУ ВО «УГНТУ», г. Уфа, Российская Федерация

Khamzin Yu.A., Assistant of Gas Chemistry and Modeling of Chemical-Technological Processes Department, FSBEI HE «USPTU», Ufa, Russian Federation

e-mail: Yunirkh@bk.ru

Теляшев Э.Г., д-р техн. наук, профессор, заведующий кафедрой «Газохимия и моделирование химико-технологических процессов», ФГБОУ ВО «УГНТУ», г. Уфа, Российская Федерация

Telyashev E.G., Doctor of Engineering Sciences, Professor, Head of Gas Chemistry and Modeling of Chemical-Technological Processes Department, FSBEI HE «USPTU», Ufa, Russian Federation

e-mail: telyashev@inhp.ru

Шириязданов Р.Р., д-р техн. наук, доцент кафедры «Газохимия и моделирование химико-технологических процессов», ФГБОУ ВО «УГНТУ», г. Уфа, Российская Федерация

Shiriyazdanov R.R., Doctor of Engineering Sciences, Assistant Professor of Gas Chemistry and Modeling of Chemical-Technological Processes Department, FSBEI HE «USPTU», Ufa, Russian Federation

e-mail: petroleum9@bk.ru

Давлетшин А.Р., канд. техн. наук, доцент кафедры «Газохимия и моделирование химико-технологических процессов», ФГБОУ ВО «УГНТУ», г. Уфа, Российская Федерация

Davletshin A.R., Candidate of Engineering Sciences, Assistant Professor of Gas Chemistry and Modeling of Chemical-Technological Processes Department, FSBEI HE «USPTU», Ufa, Russian Federation

e-mail: davletshinar@list.ru

Салимова М.Р., студент кафедры «Газохимия и моделирование химико-технологических процессов», ФГБОУ ВО «УГНТУ», г. Уфа, Российская Федерация

Salimova M.R., Student of Gas Chemistry and Modeling of Chemical-Technological Processes Department, FSBEI HE «USPTU», Ufa, Russian Federation

Шадрина А.Э., аспирант кафедры «Газохимия и моделирование химико-технологических процессов», ФГБОУ ВО «УГНТУ», г. Уфа, Российская Федерация

Shadrina A.E., Post-graduate Student of Gas Chemistry and Modeling of Chemical-Technological Processes Department, FSBEI HE «USPTU», Ufa, Russian Federation

e-mail: aigul188@mail.ru