

УДК 66.097.3

**ВЫБОР ЭФФЕКТИВНОГО КАТАЛИЗАТОРА  
ПРОЦЕССА ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ БУТЕНОВ**

**SELECTION OF EFFICIENT CATALYST  
OF BUTENS OLIGOMERIZATION PROCESS**

**Надельшина А.Т., Гильмутдинов А.Т.**

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

**A.T. Nadelshina, A.T. Gilmutdinov**

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

**e-mail: [aigul.nadelshina@yandex.ru](mailto:aigul.nadelshina@yandex.ru)**

**Аннотация.** Олигомеризация олефинов является одним из наиболее перспективных методов синтеза высокооктановых и экологически безвредных компонентов моторных топлив. Абсорбент-олигомеризат, получаемый при данном процессе, обладает характерным свойством – способностью впитывать другие вещества всем своим объемом, что позволяет смешиваться с продуктами нефтепереработки. Кроме того, данный компонент имеет повышенную плотность, высокую теплотворную способность и хорошую детонационную стойкость.

В промышленности олигомеризацию бутенов осуществляют с использованием различных катализаторов, каждый из которых обладает своими достоинствами и недостатками. Выбор оптимального из них – важнейшая задача на сегодняшний день, которая решалась путем испытания цеолитсодержащих катализаторов БАК-70У и ИК-17М и сульфокислотных полимеров серии SAC фирмы BASF на лабораторной

установке проточного типа. В процессе эксперимента определялись активность и селективность испытуемых катализаторов.

Перфторированный сульфокислотный полимер обладает высокой химической стабильностью и кислотностью. Однако он термически нестабилен при температуре выше 250 °С. Проведение процессов регенерации неорганическими кислотами требует определенных подходов, так как кислоты бурно реагируют с адсорбированными остатками на катализаторе. Цеолиты стабильны в широком диапазоне температур, процесс олигомеризации осуществляется как в бренstedовских, так и в льюисовских кислотных центрах (в то время как в сульфокислотном катализаторе происходит осуществление только в центрах Бренстеда), регенерация происходит прокаливанием на воздухе. Не обладают пирофорными и взрывоопасными свойствами, относятся к малоопасным веществам.

В результате проведенных исследований установлено, что наибольшей активностью, равной 55,96 %, обладает катализатор БАК-70У. Наиболее низкий показатель у сульфокислотного полимера BASF SAC 13-531 lot SE 12714, составивший 0,53 %. Одинаковую селективность, равную 79,65 %, проявили катализаторы БАК-70У и ИК-17М. Сульфокислотные полимеры показали более низкие результаты.

Таким образом, наиболее эффективным катализатором процесса олигомеризации бутенов является цеолитсодержащий катализатор из семейства пентасилов БАК-70У.

**Abstract.** Oligomerization of olefins is one of the most promising methods of synthesis of high-octane and environmentally innocuous components of motor fuels. The absorbent-oligomerizate obtained in this process has the characteristic property – the ability to absorb other substances with its entire volume, which allows mixing with oil refining products. In addition, this component has an increased density, high calorific value and good detonation resistance.

In the industry, oligomerization of butenes is carried out using various catalysts, each of which has its own advantages and disadvantages. The choice of the optimal one is the most important task for today, which was solved by testing of the zeolite-containing catalysts BAK-70U and IR-17M and sulfonic acid polymers of the SAC series from BASF in a flow-through laboratory installation. During the experiment, the activity and selectivity of the tested catalysts were determined.

Perfluorinated sulfonic acid polymer has a high chemical stability and acidity. However, it is thermally unstable at temperatures above 250 °C. Carrying out regeneration processes with inorganic acids requires certain approaches, since acids react violently with adsorbed residues on the catalyst. Zeolites are stable over a wide range of temperatures, the oligomerization process takes place both in the Bronsted and Lewis acid sites (while in the sulfonic acid catalyst only in the Bronsted centers), regeneration occurs by calcination in air. These catalysts do not have pyrophoric and explosive properties, belong to low-risk substances.

As a result of the conducted studies, it was found that the BAK-70U catalyst has the greatest activity, equal to 55.96 %. The lowest value was found in the sulfonic acid polymer BASF SAC 13-531 lot SE 12714, which was 0.53 %. The same selectivity, equal to 79.65 %, was shown by the catalysts BAK-70U and IR-17M. Sulfonic acid polymers showed lower results.

Thus, the most effective catalyst for the process of oligomerization of butenes is a zeolite-containing catalyst from the family of pentasils of the BAK-70U.

**Ключевые слова:** олигомеризация, бутены, цеолитсодержащий катализатор, пентасилы, ионообменные смолы, активность, селективность.

**Key words:** oligomerization, butenes, zeolite-containing catalyst, pentasils, ion exchange resins, activity, selectivity.

## Введение

Современное развитие мегаполисов происходит на фоне постоянного конфликта между необходимостью удовлетворения растущих потребностей в топливной энергии и требований минимизации или полного прекращения вредных выбросов в окружающую среду. Резко ужесточились экологические требования к автомобильным бензинам, особенно по содержанию ароматических и парафиновых углеводородов, серы и кислорода [1]. Поэтому необходимость в получении высокооктановых компонентов высокой степени чистоты из низкомолекулярных олефинов наиболее актуальна в наше время.

Процесс олигомеризации олефинов является одним из наиболее перспективных методов синтеза высокооктановых и экологически безвредных компонентов моторных топлив. Бутены, образующиеся при крекинге нефти, пиролизе и каталитическом крекинге вакуумного газойля, являются ценным сырьем для получения ряда важнейших нефтепродуктов (спирты, пластификаторы, присадки к маслам, компоненты дизельных топлив). Кроме того, данные олефины содержатся в большом количестве, что вызывает повышенный интерес к процессу их переработки.

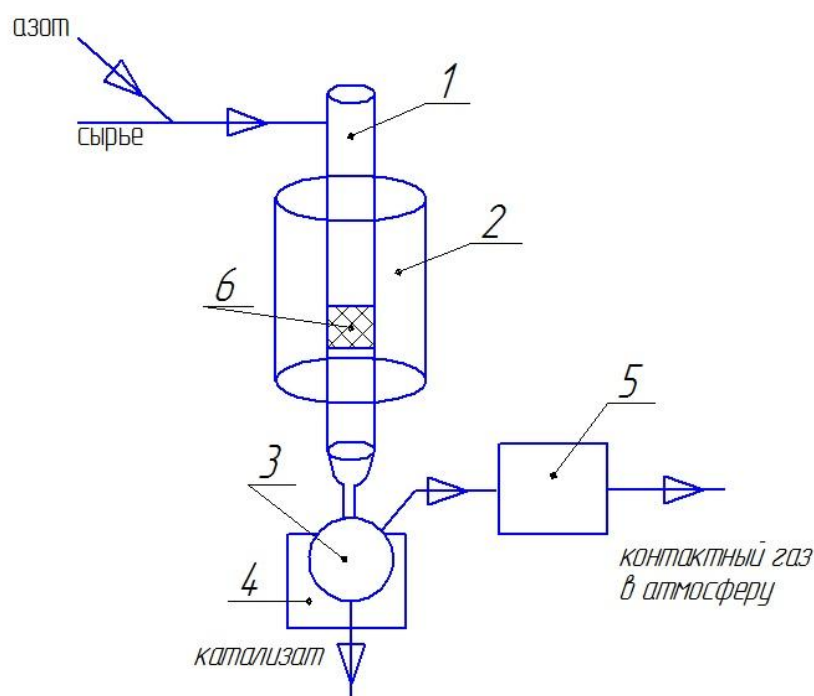
Абсорбент-олигомеризат, получаемый при олигомеризации бутиленов, используется как высокооктановый компонент автомобильных бензинов, а также растворитель в производстве синтетических каучуков. Его характерной особенностью является способность впитывать другие вещества всем своим объемом, что позволяет абсорбенту-олигомеризату смешиваться с продуктами нефтепереработки. Имеет повышенную плотность, высокую теплотворную способность и хорошую детонационную стойкость. Его важнейшим преимуществом является низкое содержание ароматических соединений, так как содержание бензола и суммарных ароматических соединений в бензинах нормируется, а нормы ужесточаются.

В промышленности олигомеризацию бутенов осуществляют с использованием таких катализаторов, как фосфорная кислота, нанесенная на носитель, аморфные алюмосиликаты, цеолитные катализаторы и ионообменные смолы. Каждый из них обладает своими достоинствами и недостатками. Выбор оптимального катализатора процесса синтеза абсорбента-олигомеризата – важнейшая задача на сегодняшний день.

Целью данной работы является выбор эффективного катализатора процесса олигомеризации бутенов. Данная цель решалась путем испытания цеолитсодержащих катализаторов из семейства пентасилов марок БАК-70У и ИК-17М и катализаторов серии SAC фирмы BASF.

### Экспериментальная часть

Синтез олигомеризата проводился на лабораторной установке проточного типа, которая представлена на рисунке 1.



1 – трубчатый реактор проточного типа; 2 – трубчатая печь с нихромовым элементом нагрева; 3 – сборник конденсата катализата; 4 – емкость с охлаждающей смесью; 5 – газосчетчик барабанный; 6 – катализатор

Рисунок 1. Схема лабораторной установки синтеза олигомеризата

Основными элементами установки проточного типа являются трубчатая печь, создающая температуру синтеза в 225 °С (для проведения процесса олигомеризации с использованием катализаторов серии SAC фирмы BASF и ИК-17М) и 340 °С – для осуществления олигомеризации с применением катализатора БАК-70У, а также реактор из химического термостойкого стекла, который помещается в вертикальную трубчатую печь. Внутри реактора впаяна стеклянная сетка, на которую помещается исследуемая гетерогенная система в количестве, соответствующем объему реакционной зоны. Для подготовки данной системы средняя проба катализаторов БАК-70У и ИК-17М, подлежащая испытанию, дробится, отсеивается, и отбирается фракция размером от 3,0 до 4,0 мм. Для фракционирования катализатора были взяты два сита с размером ячейки сетки 4,0 мм. Фракция дробленого катализатора, прошедшая через сито, применялась для испытания. Для подготовки к эксперименту сульфокислотного полимера его просушивают, просеивают на ситах и отбирают фракцию с диаметрами зерен от 1 до 1,5 мм.

Каждая из исследуемых систем по мере своей эксплуатации помещалась в зону постоянной температуры печи, которая устанавливалась до опыта последовательным измерением распределения температуры с помощью алюмель-хромелевой термопары, помещенной в кварцевый карман, находящийся в середине слоя катализатора.

Сверху исследуемые гетерогенные системы засыпались кварцем. Верхняя часть реактора была соединена с системой подачи реагирующих веществ. Нижняя часть реактора была соединена с системой приема продуктов реакции.

Для проверки герметичности установки закрывают все краны, сообщенные с атмосферой и внешними устройствами, для создания внутри реактора избыточного давления от 0,4 до 0,6 кПа. Его выходная часть соединяется с манометром. Установка считается герметичной, если уровень водяного столба не изменялся в течение 10 мин.

Подача газообразных веществ в реактор осуществляется через отвод с краном. Время контакта варьировалось изменением объемной скорости подачи сырья.

После продувки системы азотом со скоростью от 20 до 25 дм<sup>3</sup> в течение 15 мин цеолитный катализатор БАК-70У активировали на азот-воздух-паровой смеси при ступенчатом подъеме температуры до 250 °С и 540 °С с выдержкой на каждой ступени в течение 1 и 3 ч соответственно.

После выхода на рабочую температуру включается подача сырья с объемной скоростью, равной 500 ч<sup>-1</sup>. Катализатор прирабатывали в токе сырья в течение 1 ч, затем производили отбор промежуточной неанализируемой пробы. После этого начинается отсчет времени испытания катализатора и накопление целевой пробы. Продолжительность накопления проб составляла 3 ч.

Испытание катализатора ИК-17М проводится в том же порядке, что и цеолитсодержащего катализатора из семейства пентасилов БАК-70У за исключением того, что данный катализатор активировали на азот-воздух-паровой смеси при ступенчатом подъеме температуры до 130 °С и 350 °С с выдержкой на каждой ступени в течение 1 и 3 ч соответственно.

Сульфокислотный полимер просушили при температуре 150 °С в течение 0,5 ч сухим азотом до окончания выделения воды.

После сушки катализатора производили подачу сырья. Через 20 мин работы, в течение которой процесс выходил на стационарный режим, производили слив реакционной массы из приемника без анализа. Затем отбиралась проба катализата, состав которой в дальнейшем анализировался.

Катализат накапливается в сборник конденсата катализата, после чего охлаждался смесью льда с солью, собирался и анализировался на содержание легких компонентов. Несконденсировавшийся контактный газ проходит через газосчетчик и сбрасывается в атмосферу.



Анализ сырья контактного газа проводится на хроматографе ЛХМ с детектором по теплопроводности, анализ катализата проводится на хроматографе ЛХМ с краном обратной продувки насадочной колонки и детектором по теплопроводности. Расчет концентраций компонентов проводили методом простой нормировки [2].

Процесс олигомеризации легких олефинов проводится на катализаторе, представляющем собой перфторированный сульфокислотный полимер фирмы BASF, являющийся смолой, полученной сульфонированием сополимера стирола и дивинилбензола. Молекулярную структуру данного катализатора можно представить в виде сетки углеводородных цепей, в которых закреплены фиксированные ионы ( $F^{-1}$ ), являющиеся активной фазой катализатора, и сульфогруппы, придающие смолам кислотные свойства [3]. Данный катализатор обладает высокой кислотностью, химически устойчив в различных средах (сильных основаниях, кислотах-окислителях и восстановителях, хлоре, пероксиде водорода и т.д.), обладает невысокой набухаемостью при насыщении [4]. В воде имеет нейтральный рН, легко отщепляется от продуктов реакции и обладает сниженным образованием отходов. Но сульфокислотный полимер имеет преимущественный ряд недостатков: его эксплуатация допускается при температуре до 250 °С. При его использовании в олигомеризации возможно образование серосодержащих соединений [5]. В ходе длительной эксплуатации рекомендуется не превышать температуру проведения процесса, равную 225 °С. При регенерации необходимо использование неорганических кислот, таких как азотная или серная. Из-за этого регенерацию следует проводить с осторожностью, так как кислоты бурно реагируют с адсорбированными остатками на катализаторе SAC [3].

Катализаторы БАК-70У и ИК-17М являются высококремнеземными цеолитами группы пентасилов, содержащими оксид алюминия и цинк, представляющими собой гранулы, промотированные несколькими промоторами. Активной фазой катализаторов является цеолит,



содержащий оксиды кремния, алюминия и катионы натрия. Их носителем является матрица, обеспечивающая сохранение каталитических свойств цеолита в условиях высоких температур, предохраняя их от воздействия каталитических ядов, создавая определенную форму, гранулометрический состав и необходимую механическую прочность частиц катализаторов, обеспечивая доступность цеолитного компонента для молекул сырья. Содержат от 30 % до 45 % глинозема, который имеет минимальную активность, но обладает комплексом свойств, необходимых для обеспечения термической стабильности катализаторов. Вещество матрицы окружает кристаллы цеолита, равномерно распределяя их и способствуя интенсивному протеканию массо- и теплообменных процессов. Оно существенно влияет на термопаровую стабильность катализаторов. Матрица ответственна за их механическую прочность, пористость и особенно за распределение пор по размерам цеолита [6]. Данные катализаторы характеризуются невероятно высоким соотношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Процесс олигомеризации на данных катализаторах протекает в гидроксильных группах (ОН-группах), называемых брэнстедовскими центрами, а также на апротонных кислотных центрах (льюисовских центрах). Стабильны в широком диапазоне температур, в результате чего имеется возможность проведения регенерации прокаливанием на воздухе. Не обладают взрывоопасными и пирофорными свойствами, относятся к малоопасным веществам. Отработанные катализаторы экологически безопасны. Имеют обширное использование в химической промышленности.

### Результаты и обсуждение

В процессе эксперимента на лабораторной установке определялись выход на пропущенное сырье (активность) и выход на разложенное сырье (селективность) испытуемых катализаторов. Результаты эксперимента представлены в таблице 1.

Таблица 1. Основные характеристики катализаторов олигомеризации

Компонент	БАК-70У	ИК-17М	BASF SAC 13-531 lot SE 12714	BASF SAC 13-531 lot SE 12712
Режим испытаний, °С	340	225	225	225
Выход на пропущенное сырье, %	55,96	49,23	0,53	16,10
Выход на разложенное сырье, %	79,65	79,65	0,83	27,16

Выход на пропущенное сырье (активность) катализатора – отношение количества полученного целевого продукта к количеству пропущенного сырья, выраженное в процентах [7].

Помимо основной реакции олигомеризации бутенов идет протекание побочных реакций с образованием соответствующих продуктов крекинга, изомеризации, дегидроциклизации, переноса метиловой группы и водорода, а также в реакционной смеси будет находиться не вступивший в реакцию бутен в равновесной концентрации. Чем больше получено целевого продукта, тем эффективнее катализатор олигомеризации.

Активность (ВП) катализатора рассчитывается по формуле:

$$ВП = \frac{m_{\text{олигомеризата}}}{m_{\text{исходных бутенов}}} \cdot 100 \% , \quad (1)$$

где  $ВП$  – выход на пропущенное сырьё, %;

$m_{\text{олигомеризата}}$  – масса олигомеризата, г;

$m_{\text{исходных бутенов}}$  – масса исходных бутенов, г.

В результате проведенных испытаний установлено, что наиболее результативным является катализатор БАК-70У. Он показал выход на пропущенное сырье, равный 55,96 %. Также производительным является катализатор ИК-17М, но его активность ниже, чем у образца, заявленного выше (49,23 %). Наиболее низкий показатель у сульфокислотного полимера BASF SAC 13-531 lot SE 12714, составивший 0,53 %. Результаты испытаний представлены на рисунке 2.

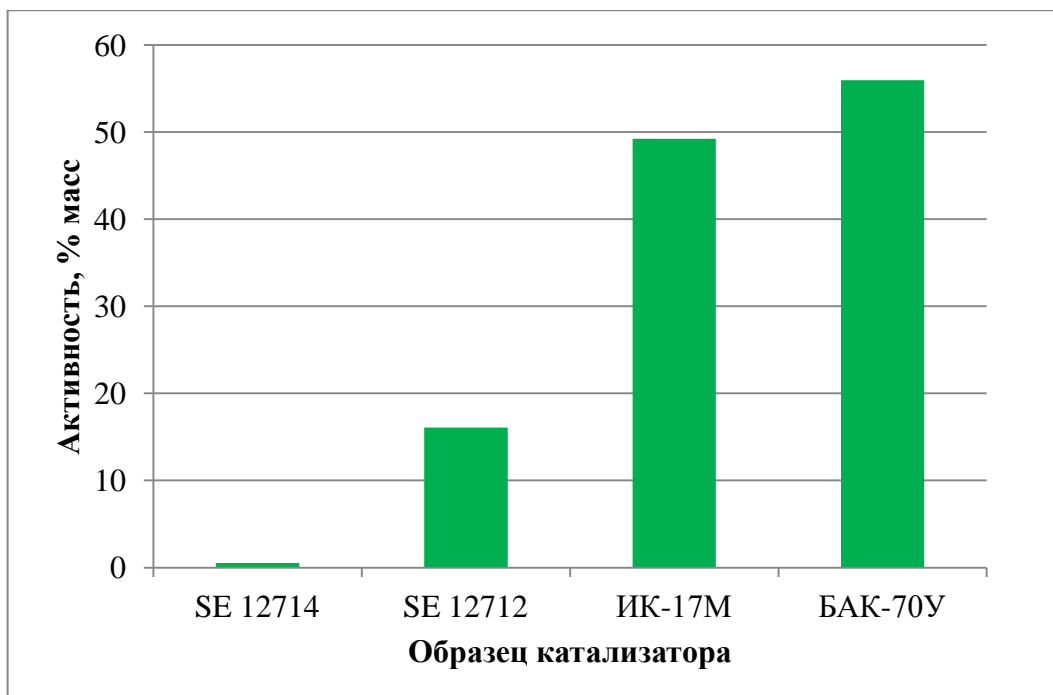


Рисунок 2. Каталитические показатели на активность

Выход продукта на разложенное сырье (селективность) – отношение количества полученного целевого продукта к количеству разложенного сырья, то есть величины прореагировавшего бутена, выраженное в процентах.

Селективность по бутену (BP) рассчитывается по формуле:

$$BP = \frac{m_{\text{олигомеризата}}}{m_{\text{исходных бутенов}} - m_{\text{непрореагировавших бутенов}}} \cdot 100 \%, \quad (2)$$

где  $BP$  – выход на разложенное сырье, %;

$m_{\text{олигомеризата}}$  – масса олигомеризата, г;

$m_{\text{исходных бутенов}}$  – масса исходных бутенов, г;

$m_{\text{непрореагировавших бутенов}}$  – масса непрореагировавших бутенов, г.

Результаты испытаний катализаторов на селективность представлены на рисунке 3.

Как видно из рисунка 3, одинаковую селективность, равную 79,65 %, проявили катализаторы БАК-70У и ИК-17М. При этом данный процент является самым высоким среди выбранных катализаторов.

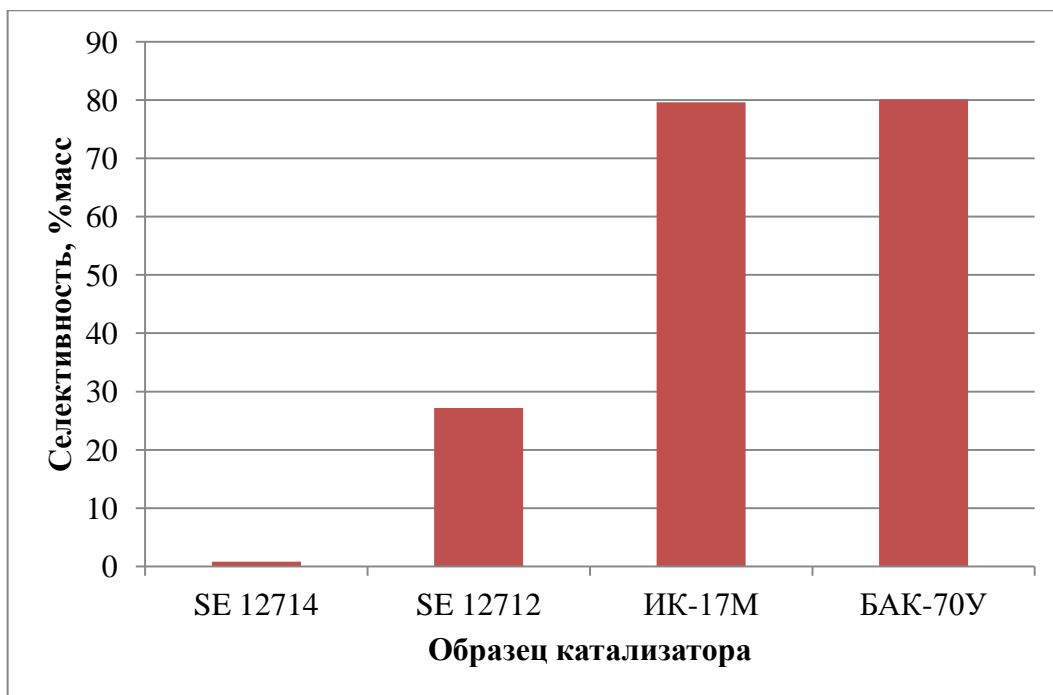


Рисунок 3. Каталитические показатели на селективность

Катализаторы BASF SAC 13-531 lot SE 12714 и BASF SAC 13-531 lot SE 12712 показывают более низкие показатели.

### Выводы

Цеолиты БАК-70У и ИК-17М и ионообменные смолы, представляющие собой перфторированный сульфокислотный полимер серии SAC фирмы BASF (BASF SAC 13-531 lot SE 12714 и BASF SAC 13-531 lot SE 12712), исследованы в качестве катализаторов олигомеризации.

Перфторированный сульфокислотный полимер обладает высокой кислотностью и химической стабильностью. Однако низкая термическая стабильность не позволяет применить катализатор при температуре выше 250 °С. Кроме того, проведение процессов регенерации неорганическими кислотами требует определенных подходов, так как кислоты бурно реагируют с адсорбированными остатками на катализаторе. Цеолиты стабильны в широком диапазоне температур, регенерируются прокаливанием на воздухе, процесс олигомеризации осуществляется как в бренstedовских, так и в льюисовских кислотных центрах (в то время, как в

сульфокислотном катализаторе происходит осуществление только в центрах Бренстеда). Не обладают взрывоопасными и пирофорными свойствами, относятся к малоопасным веществам.

Наибольшей активностью обладает катализатор БАК-70У, в то время как наиболее низкий показатель на активность показывают сульфокислотные полимеры BASF SAC 13-531 lot SE 12714 и BASF SAC 13-531 lot SE 12712. При испытании на селективность катализатора установлено, что цеолитсодержащие катализаторы БАК-70У и ИК-17М проявляют одинаковую селективность. Сульфокислотные полимеры показали более низкие результаты.

Таким образом, наиболее эффективным катализатором процесса олигомеризации бутенов является цеолитсодержащий катализатор из семейства пентасилов БАК-70У. Активность вышеуказанного катализатора составляет 55,96 % и селективность доходит до уровня 79,65 %.

### **Список используемых источников**

1. Махмудов М.Ж., Хайитов Р.Р., Нарметова Г.Р. Современные требования к моторным топливам // Молодой ученый. 2014. № 21. С. 179-181.
2. Инструкция по определению активности катализатора БАК-70У. ЦЗЛ. Стерлитамак: Стерлитамакский нефтехимический завод, 2014. 17 с.
3. Иониты в цветной металлургии / Под ред. К.Б. Лебедева. М.: Металлургия, 1975. 352 с.
4. Карпова Т.Р., Булучевский Е.А., Лавренов А.В., Леонтьева Н.Н., Гуляева Т.И., Савельева Г.Г. Олигомеризация бутенов на боратсодержащем оксиде циркония // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. 2012. № 5. С. 376-387.
5. Карпова Т.Р. Формирование активной поверхности боратсодержащих катализаторов олигомеризации легких алкенов: дис. ... канд. хим. наук. Омск, 2014. 160 с.

6. Ткачев С.М. Технология переработки нефти и газа. Процессы глубокой переработки нефти и нефтяных фракций: учебно-методический комплекс. Новополюцк: ПГУ, 2006. 345 с.

7. Баунова М.В. Химическая технология: учебное пособие. Уфа: РИЦ БашГУ, 2005. Ч. 1: 11 с.

## References

1. Makhmudov M.Zh., Khaitov R.R., Narmetova G.R. Sovremennye trebovaniya k motornym toplivam [Modern Requirements for Motor Fuels]. *Molodoi uchenyi – Young Scientist*, 2014, No. 21, pp. 179-181. [in Russian].

2. *Instruktsiya po opredeleniyu aktivnosti katalizatora BAK-70U. TsZL*. [The Instruction for Determining the Activity of the Catalyst BAK-70U. TsZL]. Sterlitamak, Sterlitamaskii neftekhimicheskii zavod, 2014. 17 p. [in Russian].

3. *Ionity v tsvetnoi metallurgii. Pod red. K.B. Lebedeva* [Ionites in Non-Ferrous Metallurgy. Ed. by K.B. Lebedev]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1975. 352 p. [in Russian].

4. Karpova T.R., Buluchevskii E.A., Lavrenov A.V., Leont'eva N.N., Gulyaeva T.I., Savel'eva G.G. Oligomerizatsiya butenov na boratsoderzhashchem okside tsirkoniya [Butenes Oligomerization on Borated Zirconia]. *Zhurnal Sibirskogo federal'nogo universiteta. Khimiya – Journal of Siberian Federal University. Chemistry*, 2012, No. 5, pp. 376-387. [in Russian].

5. Karpova T.R. *Formirovanie aktivnoi poverkhnosti boratsoderzhashchikh katalizatorov oligomerizatsii legkikh alkenov: dis. kand. khim. nauk*. [Formation of the Active Surface of Borate-Containing Catalysts for Oligomerization of Light Alkenes: Cand. Chem. Sci. Diss.]. Omsk, 2014. 160 p. [in Russian].

6. Tkachev S.M. *Tekhnologiya pererabotki nefiti i gaza. Protsessy glubokoi nefiti i neftyanykh fraktsii: uchebno-metodicheskii kompleks* [Technology of Oil and Gas Processing. Processes of Deep Processing of Oil and Oil Fractions: Educational-Methodical Complex]. Novopolotsk, PGU Publ., 2006. 345 p. [in Russian].

7. Bazunova M.V. *Khimicheskaya tekhnologiya: uchebnoe posobie* [Chemical Technology: Tutorial]. Ufa, RITs BashGU, 2005. Ch. 1: 11 p. [in Russian].

### **Сведения об авторах**

#### **About the authors**

Надельшина А.Т., магистрант группы МТП22-17-01, ФГБОУ ВО «УГНТУ», г. Уфа, Российская Федерация

A.T. Nadelshina, Master Student of MTP22-17-01 Group, FSBEI HE «USPTU», Ufa, Russian Federation

e-mail: aigul.nadelshina@yandex.ru

Гильмутдинов А.Т., д-р техн. наук, профессор кафедры «Технология нефти и газа», ФГБОУ ВО «УГНТУ», г. Уфа, Российская Федерация

A.T. Gilmutdinov, Doctor of Engineering Sciences, Professor of Petroleum and Gas Engineering Department, FSBEI HE «USPTU», Ufa, Russian Federation