

УДК 541. 128
ПОЛУЧЕНИЕ АЛКИЛБЕНЗИНА НА РУТЕНИЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

**Акмарал Болысбековна Утелбаева,
Нурлан Жанабайулы Жанабай,**

Ардак Саятаевич Сахов

Доктор химических наук,

доцент кафедры «Химия»

кандидат технических наук, старший преподаватель

кафедры «Промышленное, гражданское

и дорожное строительство»

магистрант кафедры «Химия»

Южно-Казахстанский государственный университет имени М. Ауэзова,

Казахстан, город Шымкент

OBTAINING ALKYL BENZINE ON THE RUTHENIUM CATALYST

Akmaral Bolysbekovna Utelbayeva,

Nurlan Zhanabayuly Zhangabay,

Ardak Sayatayevich Sakhov

Аннотация

В статье рассматривается получение высокооктановых компонентов моторных топлив из легких углеводородов образующихся при каталитическом крекинге. В отличие от традиционных катализаторов как концентрированная серная кислота или фтористоводородная кислота используемых при алкилированиях, изучаются твердые нанесенные катализаторы и их механические смеси. В качестве активной массы металла выбрано рутений нанесенный на оксид алюминия содержащиеся кислотные центры на твердой поверхности.

Annotation

The article discusses the production of high-octane components of motor fuels from light hydrocarbons formed during catalytic cracking. Unlike traditional catalysts such as concentrated sulfuric acid or hydrofluoric acid used in alkylations, solid supported catalysts and their mechanical mixtures are studied. Ruthenium deposited on aluminum oxide and containing acid sites on a solid surface was chosen as the active mass of the metal.

Ключевые слова. Бутан, бутен, катализатор, алкилирование, бензин, оксиды рутения

Keywords. Butane, butene, catalyst, alkylation, gasoline, ruthenium oxides

Введение

Минерально-сырьевой комплекс Казахстана и его важнейшая составляющая – нефтегазовая индустрия углеводородов имеет огромное значение не только для развития энергетических отраслей, но и для укрепления энергетической безопасности страны, а также, удовлетворения интересов потребителей углеводородного сырья. И наша Республика занимает 13-е место в мире и 4-е в СНГ по извлекаемым запасам природного газа, которые составляют 3,7 трлн. м³ [1,2]. В этом отношении углеводородные газы отличаются большим разнообразием составов предопределяющих разные направления их переработки. Широкая фракция легких углеводородов (ШЛФУ), выделяемая из природных газов в процессе их переработки, является исходным продуктом для получения сжиженного газа и газового бензина. Бутан-бутеновая фракция служит сырьем для получения алкилбензина углеводородов изостроения состава C₈H₁₈ [3-5]. В настоящее время алкилбензин является самым массовым высокооктановым компонентом автомобильных и авиационных бензинов. Алкилирования бутан-бутеновой фракций для получения высокооктановых моторных топлив проводят в присутствии катализаторов – серной и фтористоводородной кислот. Однако, учитывая экологическую безопасность, возникает необходимость разработки новых безвредных катализаторов алкилирования изобутана бутиленом [6]. Известно получение бензиновых фракций из индивидуальных алкенов C₂ – C₃ в присутствии катализатора, содержащего в матрице оксида алюминия, оксиды кремния или алюмосиликата, боросиликаты в H-форме [7]. Известны также варианты технологических процессов превращения легких алканов и олефиновых углеводородов с использованием цеолитных катализаторов [8-10]. Возможность применения высококремнеземистых цеолитов в качестве катализаторов превращения легких (C₂–C₅) парафинов и олефинов в более высокомолекулярные алифатические и ароматические углеводороды была впервые показана фирмой Мобил Ойл [7]. Жидкие углеводороды с высоким выходом получают конверсией газовой смеси, содержащей парафиновые и олефиновые углеводороды смеси от метана до пентана в присутствии металл силикатного катализатора. Основным носителем активной массы служит цеолит типа пентасил, где атомное соотношение кремния к металлу составляет выше тридцати. В качестве металлов используются элементы III – VIII группы [57]. На основе имеющихся данных научной литературы, где процесс алкилирование протекает в присутствии кислотных катализаторов, то представляет интерес использования твердых катализаторов с кислотными центрами Льюиса содержащих платиновые металлы. Настоящая работа преследует эту цель.

Экспериментальная часть

Для приготовления носителя с кислотными характеристиками выбран промышленный адсорбент оксид алюминия типа γ -Al₂O₃. В качестве активной массы металла использовался нанесенный гидроксохлорид рутения марки «ч» (RuOHCl₃·4H₂O) на γ -Al₂O₃ в присутствии восстановителя формалина.

Содержание активной массы в пересчете на металл составляет 0,5 - 1,5 % от сухой массы носителя. Катализаторы готовились пропиткой оксида алюминия со средним диаметром размера частиц $\sim 0,10 - 0,50$ мм водным раствором гидроксохлорида рутения. Для восстановления металла использовался формалин. Полученную массу сушили при 373К и прокаливали при температуре 673 К. Навеска катализатора 5-6 г с диаметром зерен 0,10-0,25 мм переносился в трубчатый реактор проточного типа сделанной из нержавеющей стали диаметром 0,02 м. До восстановления катализаторов осуществляли газообразным водородом со скоростью 50см³/мин при 573 К в течение 4 часов. После этого система охлаждалась в атмосфере водорода до температуры 323-373К в зависимости от температуры опыта. В реактор подавали смесь бутан-бутеновой фракций (давление 0,2-0,4 МПа) состав которого соответствует газовой смеси каталитического крекинга (таблица 1).

Таблица – 1.

Состав исходного газа бутан – бутеновой фракций

Углеводороды	% масс.
н-бутан	6 – 10
Изобутан	38 – 46
Изобутилен	16 – 20
Бутен – 1	12 – 14
Бутен – 2	18 – 26
Бутадиен	следы

Температуру алкилирования варьировали в интервале 293–393К. Содержание рутения в пересчете на металл изменялся от 0,10 до 1,5%. Анализ продуктов проводили методом ГЖХ. Твердым адсорбентом служит силанизированный «Хроматон» содержащий 15% полиэтиленгликоль адипината от массы твердого сорбента. Газ носителем служил аргон.

Результаты и обсуждение

Предварительными опытами установлено, что относительно оптимальным содержанием рутения является от 0,5 до 1,0% масс. на нанесенном катализаторе. Опыты по алкилированию легких углеводородов образуемых при каталитическом крекинге нефтепереработки проводили на 0,5% Ru/ γ -Al₂O₃. В присутствии 0,5% Ru/ γ -Al₂O₃ в катализате обнаруживается в основном образование изооктана, диизобутилена, диметилгексана (таблица 2).

Образование C₈-углеводородов дает утверждать о протекании реакции димеризаций с общим выходом 33,0% масс при температуре 333К. С повышением температуры выход алкилбензинов уменьшается и возрастает доля нерасшифрованных веществ. Общеизвестно, что алкилирование изобутана алкенами идет с выделением 75–95 кДж/моль теплоты в зависимости от вида алкена и образующегося изоалкана. Для реакции изобутана с бутеном изменение

энергии Гиббса в стандартных условиях положительно при температурах выше 423К. Константы равновесия при температурах 300 и 500К составляют $1,64 \cdot 10^9$ и $2,99 \cdot 10^2$ [8]. Эти данные свидетельствует о том, что для протекания процесса алкилирования желательнее проводить при относительно низких температурах. Результаты алкилирования бутан-бутиленовой фракций представлены в таблице 2.

Из данных таблицы следует, что с повышением температуры выше 353К образование высокооктанового компонента изоктана резко понижается до 7% по сравнению с 14% при температуре 333К. Вероятные механизмы взаимодействия изобутана с бутеном приведены в [6-9].

Таблица 2.

Результаты алкилирования бутан-бутиленовой фракций.

Условия: Объемная скорость подачи газа 240 ч^{-1} . $0,5\% \text{Ru} / \gamma - \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{P} = 3 \text{ атм}$.

Т	Состав, масс%				
	ΣC_4 газы	изооктан	диизобутилен	диметилгексан	другие
293	85	5	3	2	5
313	63	11	7,0	9	10
333	54	14	8,0	11	12,0
353	58	11	7,0	10	14
373	67	7	5	5	16
393	70	5	3	3	18

К нерасшифрованным веществам можно отнести углеводороды содержащих C_9 и выше, а также циклоалканы и циклоалкены. Наряду с этим возможно протекание и других реакций. С повышением температуры вероятность изомеризации нормальных парафинов в циклопарафины также возрастает. По мнению авторов [10] изомеризация нормальных парафинов в изопарафины происходит непосредственно, а через стадию дегидрирования в олефины. Последние изомеризуются в изоолефины, которые в свою очередь гидрируются в соответствующие изопарафины. Стадии гидрирования – дегидрирования осуществляются на активных центрах металла, а изомеризация – на кислотных центрах. Рассмотренная концепция бифункционального действия катализатора содержащего активные центры двух различных смесей двух различных по природе типов было доказано в литературе [10]. При изучении механических смесей двух типов катализаторов было показано, что предполагаемые промежуточные соединения реально существуют в газовой фазе, через которую осуществляется их перенос между активными центрами различной природы. Ими было отмечено, что в одинаковых условиях как на катализаторе платина / силикагель, так и на алюмосиликатных (кислотном) катализаторе изомеризация гексана происходит незначительно. В то же время, механическая смесь этих катализаторов довольно активна и изомеризация гексана на механической смеси

в несколько раз превышает отдельно их взятые. В этой связи, представляет интерес, добавление веществ к рутениевому катализатору в виде механической смеси различные оксиды по выяснению их влияния на выход алкилбензинов. Результаты экспериментов сведены в таблице 3.

В рассматриваемом случае добавки имеющие кислую природу способствует образованию алкилбензинов. При использовании V_2O_5 и P_2O_5 суммарный выход алкилбензинов составляет 39 и 40% соответственно. В случае использования MgO , CaO имеющие основные свойства выход алкилбензина составляет 14-15% соответственно. Это означает, что для алкилирования необходимы преобладания кислотных центров поверхности. Несмотря на различия природы добавок оксидов и на невысокий выход высокооктановых компонентов моторных топлив можно однозначно судить о протеканий реакций алкилирования на гетерогенной поверхности катализатора.

Таблица–3.

Влияние природы механической добавки на выход алкилбензина

$T=333\text{ K}$; $V_{kt} : V_{доб.} = 1 : 1$; $V_{газ} = 240\text{ ч}^{-1}$ 0,5 % Ru / $\gamma - Al_2O_3$

Добавки	Продукты реакций, масс.%				
	ΣC_4 газы	изооктан	диизобутилен	диметил гексан	другие
MgO	70	6	4	4	16
V_2O_5	61	18	11	10	5
CoO_3	67	10	3	9	11
NiO	60	10	9	11	10
Fe_2O_3	59	9	10	8	14
SiO_2	54	16	10	11	9
TiO_2	58	11	9	8	15
CaO	64	5	6	4	21
MoO_3	57	14	9	9	12
P_2O_5	49	17	10	13	11

Следовательно, гетерогенно каталитический процесс возможно обусловлено возникновением контактных разности потенциалов, которые и являются активными центрами катализатора. Общеизвестно, по определениям соответствующие протонная (Бренстед) и электронная (Льюис) теории кислот и оснований является то, что в системе возникают заряженные частицы создающий определенный электрический потенциал. По определению Бренстеда кислота является донором протона, основание – акцептором протона. Кислотами и основаниями могут быть как нейтральные молекулы так и ионы. Кислоты и основания Бренстеда связаны между собой протолитическим равновесием. Кислота АН образует сопряженное себе основание A^- , отдавая по равновесию протон основанию B^- , которое, присоединяя этот протон, дает сопряженную себе кислоту ВН:



По определению же Льюиса, кислота является акцептором электронной пары, а основание – донор электронной пары. Кислоты Бренстеда еще называют протонными кислотами, а кислоты Льюиса – апротонными [7]. Различия этих двух подходов заключается в том, что по Бренстеду главным является наличие диссоциируемого протона, а по Льюису - донорно-акцепторные свойства. Тем не менее, эти два подхода связаны между собой тем, что протон H^+ , обеспечивающий Бренстедовскую кислотность, сам по себе является кислотой Льюиса, так как является сильным акцептором электронной пары. При рассмотренных обоих случаях важным является появление разности потенциала. По предложению авторов [11-13], полагается, что движущей силой протекания химической реакции является возникновение «термоэлектрохимического потенциала». Данное предположение позволяет то, что для проведения химического превращения необходимо подобрать соответствующие значения разности потенциалов на границе раздела реагирующих веществ. Т.е. реагирующую систему следует рассматривать одновременно на микро-макроскопическом уровне, которые требуют детального изучения с их специфической природой.

Таким образом, экспериментальные данные позволяют сделать вывод о том, что нанесенный рутений в присутствии механических добавок кислотной природы обладает алкилирующим свойством и требует детального изучения данного процесса с целью повышения выхода высокооктанового компонента моторных топлив.

Литература

1. 2012 © "FranchExpert.ru" TOP 10 газовых империй мира. Ссылка на источник при перепечатке материалов обязательна;
2. 2012 © "EIA" Energy Information Administration. Reference to the source for a reprint of materials required
3. Мановян А.К. Технология переработки природных энергоносителей. М.: Химия, Колос С. 2004. - 456 с.
4. Технология, экономика и автоматизация процессов переработки нефти и газа./Под ред.С.А.Ахметова. -М.: Химия, 2005. – 736 с.
5. Технология переработки нефти.ч.1. Первичная переработка нефти/Под ред.О.Ф.Глаголевой и В.М.Капустина. -М.:Химия, КолосС, 2006. -400 с.
6. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. М.: Академкнига (2004). -679с.
7. Потехин В.М., Потехин В.В. Основные теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки. Сп.б.: Химиздат, 2005, - 912 с.

8. Магарил Р.З. Теоретические основы химических процессов переработки нефти. Л.: Химия. 1955. –280с.
9. Мельдешов А.А. Автореферат докторской дисс. 2008, Атырау. – 40с.
10. Сэттерфильд Ч. Практический курс гетерогенного катализа. Пер. с англ. М.: Мир, 1984. -520 с.
11. Б.Т.Утелбаев, Э.Н.Сулейменов, А.Б.Утелбаева. Структурно-энергетическое состояние «химических индивидов» и причины протекания химических реакции // Наука и Мир. № 7(59). - 2018, с.19-24.
12. В.Т. Utelbayev, E.N. Suleimenov, A.B. Utelbayeva. Structural-energy Interaction in the System: Electron - Nucleus - "Chemical individual" - Substance // IJETR, -V. 8, Issue 5. Feb. -2018.
13. Б.Т. Утелбаев, Э.Н. Сулейменов, А.Б. Утелбаева. Роль элементарных частиц и физико - химические свойства материальных объектов/Материалы международной научно- практической конференции. Вологда: ООО «Маркер» 2018. –Вологда, - 160 с.