

АЛКИЛИРОВАНИЕ БЕНЗОЛЬНОЙ ФРАКЦИИ БЕНЗИНА РИФОРМИНГА НА ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЮЩЕМ КАТАЛИЗАТОРЕ

И.С. Гусейнова, Л.М. Мирзоева, С.Г. Юнусов,
А.Д. Гусейнова, Р.А. Ашрафов*

Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г.Мамедалиева НАН Азербайджана, г.Баку

*Высшая Военная школа Министерства Обороны АР

Исследован процесс алкилирования бензольной фракции бензина риформинга (н.к.-85⁰С) на синтезированных цеолитсодержащих катализаторах, включающих элементы Ду и Со. В качестве алкилирующего агента использовалась бутан-бутиленовая фракция каталитического крекинга. Определены оптимальные условия процесса: $t=400^{\circ}\text{C}$ и $P=3.5\text{МПа}$. Максимальная степень превращения бензола составила 73.2%. При этом прирост ОЧ составил 11.5 пунктов, а содержание бензола уменьшилось от 6.2 до 0.4% мас

В настоящее время одним из основных экологических показателей автомобильных бензинов является содержание в них бензола не более 1% об., согласно современным требованиям [1-2].

Как известно, основным поставщиком бензола в товарных бензинах является бензин риформинга, поэтому особое внимание уделяется удалению бензола из состава бензина риформинга.

В мировой практике для обеспечения высокого октанового числа автомобильных бензинов в качестве высокооктановых базовых компонентов используются бензины каталитического крекинга (БКК) и бензины риформинга (БР). Эти бензины имеют высокие октановые числа - 80 и 85 п. М.М., соответственно.

Несмотря на то, что октановое число БР намного больше октанового числа БКК, его коэффициент распределения детонационной стойкости ($K_{РДС}$) равен 0.76, а БКК- 0.95.

Поэтому, для получения автомобильных бензинов с низким содержанием бензола и высоким $K_{РДС}$ нами разработан процесс алкилирования бензольной фракции (н.к.-85⁰С) БР легкими олефинами C_2 - C_4 .

В промышленности для процессов алкилирования используются гомогенные (H_2SO_4 , $NF \cdot BF_3$, $AlCl_3$ и др.) и гетерогенные (цеолиты, H_3PO_4 на кизельгуре, оксиды металлов и др.) катализаторы.

В последние годы стали успешно применять цеолитсодержащие катализаторы [3]. Используются и синтетические цеолиты, в которых Na заменен другим металлом. В настоящее время разработаны методы обмена катиона Na на катионы РЗЭ.

В настоящей статье приведены данные по процессу алкилирования бензольной фракции БР (н.к.-85⁰С), выход которой составил 22.3% мас. на исходный бензин. Содержание бензола составило 13.87%. (табл.1). Анализ бензольной фракции произведен на хроматографе Perkin Elmler Auto System XL, адсорбент-полидиметилсилоксан, газ/носитель – гелий.

В качестве алкилирующего реагента применялась бутан-бутиленовая фракция каталитического крекинга, содержащая бутилены 21.69%, а пропилен- 13.85% (таб.2), а в качестве катализатора использовался цеолитсодержащий катализатор, включающий диспрозий и кобальт [4-5].

Таблица 1. Хроматографический анализ бензольной фракции (н.к.-85⁰С)

компоненты	Т кип. °С	Содерж, %мас	Содерж, %об
propane	-42.0	0.120	0.166
2-methylpropane	-11.7	1.376	1.708
butane	-0.5	2.835	3.388
2-methylbutane	27.8	10.651	11.888
2,4-dimethyl-3-ethylpentane	33.2	0.051	0.048
pentane	36.1	8.212	9.070
trans-2-pentene	37.0	0.040	0.042
cis-2-pentene	37.5	0.026	0.027
2,4-dimethyl-3-ethylpentane	40.3	0.134	0.125
2,4-dimethyl-3-ethylpentane	44.6	3.720	3.487
2,4-dimethyl-3-ethylpentane	49.6	0.040	0.037
cyclopentane	49.3	2.570	2.385
2,4-dimethyl-3-ethylpentane	54.1	3.095	2.901
2-methylpentane	60.3	13.949	14.770
3-methylpentane	63.3	10.277	10.700
hexene-1	63.6	0.080	0.082
hexane	68.7	10.555	11.071
2,4-dimethyl-3-ethylpentane	69.2	0.024	0.023
2,4-dimethyl-3-ethylpentane	69.8	0.053	0.050
2,4-dimethyl-3-ethylpentane	70.4	0.103	0.097
C ₆ : unidentified	71.2	0.066	0.062
cis-2-hexene	67.0	0.030	0.029
C ₆ : unidentified	73.7	0.094	0.088
2,2-dimethylpentane	79.2	0.995	1.021
methylcyclopentane	71.8	1.137	1.050
2,4-dimethylpentane	80.5	0.995	1.023
2,2,3-trimethylbutane	80.9	0.160	0.161
benzene	80.1	17.630	13.872
3,3-dimethylpentane	86.1	0.578	0.576
cyclohexane	80.7	0.099	0.088
2-methylhexane	90.0	2.777	2.830
2,3-dimethylpentane	89.8	1.060	1.055
1,1-dimethylcyclopentane	87.5	0.028	0.025
3-methylhexane	92.0	2.883	2.903
cis-1,3-dimethylcyclopentane	90.8	0.039	0.036
trans-1,3-dimethylcyclopentane	91.7	0.035	0.032
3-ethylpentane	93.5	0.242	0.240
trans-1,2-dimethylcyclopentane	91.9	0.051	0.047
heptane	98.4	1.006	1.018
2,2-dimethylhexane	106.8	0.036	0.036
2,5-dimethylhexane + 2,2,3-trimethyl	109.1	0.037	0.037
2,4-dimethylhexane	109.4	0.051	0.050
toluene	110.6	1.994	1.591
2-methylheptane	117.7	0.034	0.033
3-methylheptane	118.9	0.034	0.033

Таблица 2. Качественная характеристика бутан-бутиленовой фракции каталитического крекинга

Наименование компонентов	Состав, % мас.
ΣC_2	0.04
пропан	7.08
пропилен	13.85
изобутан	41.83
н.бутан	8.81
($\alpha + i$) бутилены	12.55
β цис бутилены	6.34
β транс бутилены	2.8
изопентан	3.91
н.пентан	2.79
Всего	100

Синтез катализатора осуществлялся по следующей методике: промышленный синтетический морденит типа "Н" Новгородского опытного завода ВНИИНИ предварительно декатионировали, для чего натриевую форму цеолита прокаливали при 500⁰С 6 ч, подвергали трехкратному ионному обмену двунормальным раствором хлорида аммония при 80-90⁰С в течение 10 ч. После каждого обмена влажный цеолит отмывали дистиллированной водой от ионов хлора. Полученную аммонийную форму цеолита сушили при 80-110⁰С 2 ч и прокаливали при 500⁰С в течение 4 ч, получив водородную форму исходного морденита.

Остаточный натрий в цеолите после обмена определяли методом пламенной фотометрии, степень обмена натрия на водород в цеолите составляла 99%. Полученную водородную форму цеолита обрабатывали при перемешивании двунормальным раствором соляной кислоты при 90⁰С в течение 6 ч.

После обработки цеолита кислотой образцы промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на ионы хлора, термостатировали при 120⁰С в течение 4 ч. Полученный морденит имел модуль SiO₂/Al₂O₃ равный 17.

Далее осуществляли модифицирование цеолита диспрозием и кобальтом, используя растворы соответствующих солей, взятых в количестве, соответственно 0.3 и 0.5% мас на сухой цеолит. Обработку проводили при 80⁰С при интенсивном перемешивании в течение 4 ч.

Содержание элементов в готовом катализаторе дополнительно контролировали комплексометрическим титрованием трилоном Б.

Синтезированный катализатор гранулировали, перемешивая его с пастой γ -Al₂O₃ до однородной массы, продавливали через фильеры диаметром 2.5мм, сушили на воздухе, нарезали на цилиндрики длиной 3мм. Осушку катализатора проводили при 120⁰С в течение 3 ч.

Процесс проведен на установке проточного типа при температуре 300-400⁰С, оптимальном давлении P=3.5МПа и оптимальной объемной скорости подачи сырья V=1.0 ч⁻¹. Результаты процесса представлены в табл.3.

Таблица 3. Материальный баланс и состав продуктов процесса алкилирования

Процессы нефтехимии и нефтепереработки ISSN 1726-4685	
210	

фр.н.к.-85⁰С бензина риформинга при 300-400⁰С, P=3.5 МПа, V=1.0 ч⁻¹

Показатели	P=3.5МПа, V=1.0 ч ⁻¹		
	300 ⁰ С	350 ⁰ С	400 ⁰ С
ВЗЯТО:			
Фр.НК-85 ⁰ С бензина риформинга	51.47	51.47	51.47
ББФ кат.крекинга	48.53	48.53	48.53
ПОЛУЧЕНО:			
Катализат	65.2	68.9	71.6
Газ	32.1	28.1	24.9
Кокс	1.7	2.0	2.5
Потери	1.0	1.0	1.0
Прирост бензиновой фракции	13.7	17.4	20.1
Состав продуктов алкилирования, % мас:			
бензол	3.13	3.08	2.6
i-пропилбензол (кумол)	1.0	1.4	1.2
n-пропилбензол	0.8	2.4	2.8
1,3,5-триметилбензол (мезитилен)	1.4	1.7	2.4
1-метил-4-изопропилбензол (п.цимол)	0.2	0.4	0.6
дурол	0.1	0.2	0.9
псевдокумол (1,2,3,5-тетраметилбензол)	0.2	0.47	2.2
диизопропилбензол	0.4	0.5	0.5
диэтилбензол	0.1	0.2	0.3
i-бутилбензол	3.1	1.5	2.0
этилбензол	0.2	0.4	0.5
n-октан	-	-	1.4
∑ ароматических углеводородов	10ч 63	12.25	16.0
Октановое число по М.М.	82	83.5	85.5
Прирост октанового числа	9.0	10.5	11.5

Результаты исследований по процессу алкилирования бензольной фракции БР показали, что при увеличении температуры от 300⁰С до 400⁰С содержание бензола в бензольной фракции БР уменьшилось от 13.87% до 3.13-2.6% мас., соответственно. При этом прирост бензиновой фракции составляет 13.7-20.1%, а прирост октанового числа 9.0-11.5п. по М.М., и составил 82-85.5п. В составе полученного алкилата содержание общей алкилароматики составляет 7.5-13.4% мас., из которой 5.1-6.5% моноалкил-; 0.7-1.4%-диалкил-; 1.4-,2.4%-триалкилбензолы.

Установлено, что в процессе алкилирования бензольной фракции БР степень превращения бензола составляет 72.9-73.2% мас., а конверсия бензола в изопропил- и изобутилбензол составляет 11.1 и 12.2%, соответственно.

После процесса алкилирования в составе газа содержание бутиленов уменьшалось от 21.69% до 20.2-12.1%, а содержание пропилена от 13.85% до 7.09-6.05. Исходя из этого, определено, что степень превращения бутиленов составляет 38.1-71.4%, а пропилена 65.7-77.6% мас.

После компаундирования полученных алкилатов с остаточной фракцией бензина риформинга содержание бензола в бензине риформинга уменьшалось от 6.2% до 0.4% мас.

Учитывая, что в составе товарных бензинов доля бензина риформинга достигает 35-40%, то применение продуктов алкилирования позволяет снизить содержание бензола до 0.2% мас., что отвечает современным экологическим требованиям.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Онойченко С.Н., Емельянов В.Е., Крылов И.Ф. /Химия и технология топлив и масел. 2003. №6. С.3.
2. Рустамов М.И. /Процессы нефтехимии и нефтепереработки. 2000. №1. С.8.
3. Гусейнова И.С., Гусейнова А.Д., Юнусов С.Г., и др. /Азербайджанский химический журн. 2007. №2. С.153.
4. Исаков Я.И. /Нефтехимия. 1998. Т.38. С.404.
5. Липович В.Г., Полубенцева М.Ф. Алкилирование ароматических углеводородов. М: Химия. 1985. 271с