

УДК 541. 128

ПОЛУЧЕНИЕ АЛКИЛБЕНЗИНА НА РУТЕНИЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

А.А. Мельдешов, А.А. Алимжанова, Б.Т. Утелбаев, А.Н. Шолакова

АО «Казахстанско-Британский технический университет», Казахстан, г. Алматы

E-mail: a.meldeshov@mail.ru

На основе бутан-бутеновой фракций изучено получение алкилбензина в присутствии рутениевых катализаторов.

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 [1]. Бутан-бутеновая фракция служит сырьем для получения алкилбензина углеводородов изостроения состава C_8H_{18} . В настоящее время алкилбензин является самым массовым высокооктановым компонентом автомобильных и авиационных бензинов.

Катализатором процесса являются сильные кислоты – серная и фтористоводородная. В этом отношении, учитывая экологическую безопасность, возникает необходимость разработки новых безвредных катализаторов алкилирования изобутана бутиленом. Настоящая работа преследует эту цель. Возможность применения высококремнеземистых цеолитов в качестве катализаторов превращения легких ($C_2 - C_5$) парафинов и олефинов в более высокомолекулярные алифатические и ароматические углеводороды была впервые показана фирмой Мобил Ойл [2]. Жидкие углеводороды с высоким выходом получают конверсией газовой смеси, содержащей парафиновые и олефиновые углеводороды $C_1 - C_5$ в присутствии металлсиликатного катализатора на основе цеолита типа пентасил при атомном соотношений кремния к металлу выше тридцати. В качестве металлов используются элементы III – VIII группы [2].

В настоящей работе в качестве катализаторов использовали нанесенный рутений на $\gamma - Al_2O_3$. Для приготовления катализатора использовали хлорид рутения $RuOHCl_3 \cdot 4H_2O$. Содержание благородного металла 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 373 К и прокаливали при температуре 673 К. Довосстановления катализаторов осуществляли газообразным водородом при 573 К.

Опыты проводили в реакторе проточного типа сделанной из нержавеющей стали диаметром 0,02 м. В реактор загружали 2 см^3 катализатора, восстанавливали водородом при 573 К в течение 4 часов, затем понизили температуру до 293 К. В реактор подавали смесь бутан-бутеновой фракций (давление 0,2-0,4 МПа) соответствующий газовой смеси каталитического крекинга (таблица 1).

Таблица – 1. Состав исходного газа бутан – бутеновой фракций

Углеводороды	% масс.
Н-бутан	7 – 10
изобутан	34 – 46
изобутилен	10 – 20
Бутен - 1	10 – 12
Бутен - 2	20 – 30
бутадиен	следы
влага	следы

Температуру алкилирования варьировали в интервале 293 – 393 К. В присутствии 0,5 % Ru / $\gamma - Al_2O_3$ в катализате обнаруживается в основном образование изооктана, диизобутилена, диметилгексана (таблица 2).

Образование C_8 – углеводородов дает утверждать о протекании реакции димеризаций с общим выходом 33,0 % масс при температуре 333 К. 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 423 К. Константы равновесия при температурах 300 и 500К составляют $1,64 \cdot 10^9$ и $2,99 \cdot 10^2$ [3].

Таблица – 2. Результаты превращения ББФ в алкилбензин

$$V_{\text{газ}} = 240 \text{ ч}^{-1}; V_{\text{кт}} = 2 \text{ см}^3; 0,5 \% \text{ Ru} / \gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$$

Т	Состав, % масс				
	Σ C ₄ газы	изооктан	диизобутилен	диметилгексан	другие
293	85	5	3	2	5
313	63	11	7,0	9	10
333	54	14	8,0	11,0	12,0
353	58	11	7,0	10	14
373	67	7	5	5	16
393	70	5	3	3	18

Вероятные механизмы взаимодействия изобутана с бутеном приведены в [3].

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 [4] изомеризация нормальных парафинов в изопарафины происходит не 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 [5]. 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, представляло интерес, добавление веществ к родиевому катализатору в виде механической смеси различные оксиды по выяснению их влияния на выход алкилбензинов. Результаты экспериментов сведены в таблице 3.

Таблица – 3. Влияние природы механической добавки на выход алкилбензина

$$T=333 \text{ К}; V_{\text{кт}} = 2 \text{ см}^3; V_{\text{кт}} : V_{\text{доб.}} = 1 : 1; V_{\text{газ}} = 240 \text{ ч}^{-1} \quad 0,5 \% \text{ Ru} / \gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$$

Природа добавки	Состав, % масс				
	Σ C ₄ газы	изооктан	диизобутилен	диметилгексан	другие
MgO	70	11	5	6	8
B ₂ O ₃	50	17	9	14	10
SiO ₂	54	16	10	11	9
TiO ₂	68	15	7	10	10
MoO ₃	55	16	10	10	9
P ₂ O ₅	49	19	11	13	8

В литературе известно получение бензиновых фракций из индивидуальных алкенов $C_2 - C_3$ в присутствии катализатора, содержащего в матрице оксида алюминия, оксиды кремния или

алюмосиликата, боросиликаты в Н-форме [6]. Известны также варианты технологических процессов превращения легких алканов и олефиновых углеводородов с использованием цеолитных катализаторов [7, 8].

И в рассматриваемом случае добавки имеющие кислую природу способствует образованию алкилбензинов. При использовании B_2O_3 и P_2O_5 суммарный выход алкилбензинов составляет 40 и 43% соответственно.

В случае использования MgO имеющую основную природу выход алкилбензина составляет 22%.

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. Мановян А.К. Технология переработки природных энергоносителей. М.: Химия, Колос С. 2004. -456 с.
2. Курсы повышения квалификации по катализаторам и каталитическим процессам. Сб. лекций. Новосибирск.: Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. 2002. – 375 с.
3. Магарил Р.З. Теоретические основы химических процессов переработки нефти. Л.: Химия. 1955. – 280 с.
4. Weisz P. // Adv. Catal. 1962. V.13. P.137.
5. Патент США № 4451685. Катализатор дегидрогенизации и способ дегидрогенизации / Alexander Bruce D., Huff George A., Kaminsky Mark P.; опубл. 29.05.84.
6. Заявка № 60-32719 Япония. Способ дегидрирования предельного углеводорода.; опубл. 19.02.85.
7. T.Inui, J. Tarumoto, F.Okarumi, H.Matsudo/Chem. Express.1986.V.1(1) P. 49-82.
8. Боруцкий П.Н., Подклепова Н.М., Варшавский О.М. Международный форум. Топливо-энергетический комплекс России: региональные аспекты. / Сб. материалов. Санкт-Петербург. 2002. С. 138-139.

РУТЕНИЙ КАТАЛИЗАТОРЫНДА АЛКИЛБЕНЗИН АЛУ

А.А. Мельдешов, А.А. Алимжанова, Б.Т. Утелбаев, А.Н. Шолакова

Рутений катализаторы қатысында бутан-бутен фракциясында алкилбензин алуы зерттеуі.

SYNTHESIS OF ALKYL BENZINE ON RUTHENIUM CATALYST

A.A. Meldeshov, A.A. Alimzhanova, B.T. Utelbayev

The synthesis of alkylbenzine on the basis of butan-butene fraction in the presence of ruthenium catalyst was studied.

УДК 547.992+622.32+665.4

ПОЛУЧЕНИЕ ГУМАТСОДЕРЖАЩИХ УДОБРЕНИЙ НА ОСНОВЕ ФОСФОРИТА И БУРОГО УГЛЯ

Г.О. Нургалиева, З.К. Баяхметова, У.Ж. Джусипбеков

АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», г. Алматы, Казахстан
gulzipal@rambler.ru

Приведены результаты исследования закономерностей процесса получения гуматсодержащих органоминеральных удобрений из фосфорита и бурого угля. Показано, что введение бурого угля в процесс кислотного разложения фосфорита препятствует процессу ретроградации усвояемых форм фосфора, способствует снижению остаточной кислотности пульпы и сокращению продолжительности разложения фосфатного сырья.

Известно, что стандартные туки, полученные кислотными методами переработки фосфатного сырья и представленные простым и двойным суперфосфатами, аммофосом, аммофосфатом и