

## ЭКСТРАКТИВНАЯ РЕГЕНЕРАЦИЯ ТВЕРДОКИСЛОТНОГО КАТАЛИЗАТОРА АЛКИЛИРОВАНИЯ ИЗОБУТАНА БУТЕНАМИ

© 2009 Р.Р. Шириязданов, С.А. Ахметов, М.Н. Рахимов

Уфимский государственный нефтяной технический университет

Поступила в редакцию 16.11.2009

Приведены результаты экстрактивной регенерации растворителями различной природы твердокислотного катализатора алкилирования изобутана бутенами на основе модифицированных цеолитов типа Y в поликатион-декатинированной форме.

Ключевые слова: *экстрактивная регенерация, алкилирование, твердокислотный катализатор*

Алкилирование изобутана олефинами C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> является перспективным методом получения высокооктанового изокомпонента бензинов C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>, которое приобретает в последнее время еще большее значение в связи с введением более жестких экологических требований к составу бензинов. Алкилат является идеальным компонентом для получения высокооктановых бензинов, благодаря высокому октановому числу (не ниже 95), низкому давлению насыщенных паров, отсутствию серы, кислорода, азота и уникальному свойству не окисляться на воздухе. Современные промышленные технологии производства алкилата связаны с применением опасных и токсичных жидких катализаторов (серная или плавиковая кислоты). При этом экономический и экологический факторы диктуют необходимость перевода процесса алкилирования на твердокислотные катализаторы. Для создания промышленного процесса алкилирования и получения алкилата высокого качества на твердокислотных катализаторах необходим не только синтез высокоселективных и активных катализаторов, например, на основе цеолитов, но и разработка более простой системы регенерации катализатора. Применение традиционных методов регенерации (высокотемпературное окисление) в цеолитных катализаторах, изменяют морфологию,

поверхность и пористость, что уменьшает срок его службы. Например, падение активности, в результате высокотемпературной регенерации, связано с миграцией катионов редкоземельных элементов – Rz<sup>3+</sup>, в недоступную для углеводородов область [1], а они в свою очередь являются активными центрами алкилирования. В связи с этим, разработка способа регенерации цеолитного катализатора – не вызывающей изменение морфологических и структурных характеристик катализатора, является перспективной задачей.

В качестве альтернативы авторами был выбран метод экстрактивной регенерации растворителями. В качестве растворителей были выбраны:

- риформат - бензольная фракция каталитического риформинга;
- тетрахлорметан;
- 1,2-дихлорэтан.

Регенерацию твердокислотного катализатора на основе модифицированного ультрастабильного цеолита типа Y в поликатион-декатинированной форме, приготовленного по известной методике [2], после проведения процесса алкилирования изобутана бутенами, проводили подачей в реактор растворителя при температурах 80-90°C и давлении 2,5-3,0 МПа, параметры подбирали индивидуально для каждого компонента. Показатели процесса алкилирования до первой регенерации приведены в таблице 1. Параметры процесса регенерации и показатели процесса алкилирования после 5 циклов реакция-регенерация приведены в таблице 2.

*Шириязданов Ришат Рифкатович, аспирант. E-mail: petroleum9@bk.ru*

*Ахметов Сафа Ахметович, доктор технических наук, профессор кафедры «Технология нефти и газа»*

*Рахимов Марат Наврузович, доктор технических наук, профессор кафедры «Технология нефти и газа», декан технологического факультета*

**Таблица 1.** Показатели процесса алкилирования

Показатели процесса	
время непрерывной работы, ч	50
конверсия бутенов, % масс.	98-100
выход алкилата на олефин, г/г бутен	1,99-2,03
количество изооктанов в алкилате, % мас.	84
количество триметилпентанов, % мас.	76

**Таблица 2.** Параметры процесса регенерации

Параметры процесса регенерации					
	1	2	3	4	5
температура, °С	90	80	80	80	80
давление, МПа	3,0	2,5	2,5	2,5	2,5
скорость подачи сырья, ч <sup>-1</sup>	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
продолжительность процесса регенерации, ч	6	6	6	6	6
Показатели процесса после 5 циклов реакция-регенерация					
время непрерывной работы после 5-ой регенерации, ч	45	48	48	50	50
конверсия бутенов, % масс.	95	97	97	98	98
выход алкилата на олефин, г/г бутен	1,93	1,97	1,97	1,99	1,99
количество изооктанов в алкилате, % масс.	75	78	78	82	80
количество триметилпентанов, % масс.	68	70	70	72	69

*Примечание:*

- 1 – параметры процесса регенерации с использованием риформата в смеси с 10% водорода;
- 2 – параметры процесса регенерации с использованием тетрахлорметана;
- 3 – параметры процесса регенерации с использованием 1,2-дихлорэтана;
- 4 – параметры процесса регенерации с использованием в эквимольном соотношении изобутана и тетрахлорметана;
- 5 – параметры процесса регенерации с использованием в эквимольном соотношении изобутана и 1,2-дихлорэтана

#### **Выводы:**

1. Наиболее лучшие результаты были получены при использовании в качестве растворителя эквимольного объема изобутана и хлорсодержащего соединения (CCl<sub>4</sub> или C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), однако их использование не безопасно с экологической точки зрения. В связи с этим наиболее оптимальным и безопасным является метод регенерации с использованием риформата в смеси с 10% водорода.
2. Проведение процесса регенерации с помощью растворителей приводит к экстракции смолистых продуктов с активных центров катализатора и восстановлению его показателей активности, селективности на уровне свежего катализатора. Применение данного способа ре-

генерации в отличие от традиционного окислительного выжига кокса при высоких температурах не изменяет морфологических и структурных характеристик зерна катализатора.

#### **СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:**

1. *Миначев, Х.М.* Алкилирование. Исследование и промышленное оформление процесса / *Х.М. Миначев, Е.С. Мортиков, С.М. Зеньковский* и др. – М.: Химия, 1982. – С. 81-86.
2. *Shiriyazdanov, R.R.* Manufacturing of alkylate gasoline on the polycation-decationated form of nickel-and cobalt-promoted zeolite Y / *R.R. Shiriyazdanov, S.A. Akhmetov, U.Sh. Rysaev* et al. // *Petroleum Chemistry*. – 2009. – Vol. 49, №1. – P. 86-89.

## **EXTRACTIVE REGENERATION OF SOLID-ACID CATALYST OF THE ISOBUTANE ALKYLATING BY BUTENES**

© 2009 R.R. Shiriyazdanov, S.A. Ahmetov, M.N. Rakhimov

Ufa State Petroleum Technical University

Results of extractive regenerations by dissolvents of the various nature solid-acid catalyst of various nature of the isobutane alkylating by butenes on the basis of the inoculated zeolites Y type in polycation-decationated form are resulted .

Key words: *extractive regeneration, alkylating, solid-acid catalyst*

---

*Rishat Shiriyazdanov, Graduate Student. E-mail:  
petroleum9@bk.ru  
Safa Ahmetov, Doctor of Technical Sciences, Professor at the  
Department of Oil and Gas Technology  
Marat Rakhimov, Doctor of Technical Sciences, Professor  
at the Department of Oil and Gas Technology, Dean of the  
Technological Faculty*