

На правах рукописи

САЙГАФАРОВА ДИНАРА ФАРИТОВНА

**ИОННОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ОЛЕФИНОВ
ИНДИВИДУАЛЬНЫХ И БЕНЗИНА ВТОРИЧНОГО
ПРОИСХОЖДЕНИЯ**

Специальность 02.00.13 – “Нефтехимия”

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Уфа – 2003

Работа выполнена в Уфимском государственном институте сервиса.

Научный руководитель

кандидат химических наук, доцент
Латыпова Флюра Мирсаитовна.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор
Кантор Евгений Абрамович;

доктор химических наук
Султанов Рифкат Мухатьярович.

Ведущая организация

Институт проблем
нефтехимпереработки.

Защита диссертации состоится « » 2003 года в на заседании диссертационного совета Д 212.289.01 при Уфимском государственном нефтяном техническом университете по адресу: 450062, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Уфимского государственного нефтяного технического университета.

Автореферат разослан « » 2003 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Сыркин А.М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

РАБОТЫ

Актуальность работы. Одним из путей расширения сырьевой базы моторных топлив является вовлечение в переработку бензинов термических процессов. Однако наличие непредельных углеводородов (до 60 %), сернистых и азотистых соединений, невысокое октановое число не позволяет использовать крекинг-бензины в качестве компонента моторного топлива. Традиционно термические бензины добавляются к прямогонным фракциям, направляющимся на гидроочистку на Al-Co-Mo- и Pt-катализаторах с подачей в систему под давлением молекулярного водорода при высоких температурах (350 – 400 °С), что приводит к отложению кокса в теплообменной аппаратуре и быстрой дезактивации катализатора гетероатомными соединениями, а также продуктами полимеризации олефинов, присутствующих в бензинах термического происхождения.

Одним из нетрадиционных способов насыщения двойной связи является метод ионного гидрирования, который основан на способности двойной $>C=C<$ связи к протонированию в кислой среде с образованием иона карбения и последующем присоединении к нему гидрид-иона. Реакция отличается высокой избирательностью, протекает относительно в мягких условиях и без подачи водорода извне.

В связи с этим изучение реакции ионного гидрирования и поиск новых доступных систем для гидрирования олефинов индивидуальных и бензинов термического происхождения являются актуальными задачами.

Работа выполнена в рамках плановых исследований кафедры “Охрана окружающей среды и РИПР” Уфимского государственного института сервиса в соответствии с темой: “Исследование реакции селективного превращения сернистых соединений нефтей и газоконденсатов и разработка экологически сбалансированных малотоннажных технологий” (Гос.рег. № 02 0302 491 03301).

Целью работы является изучение реакции ионного гидрирования и поиск новых, доступных систем гидрирования олефинов индивидуальных и бензина термического крекинга.

Научная новизна. Найдены и исследованы новые системы ионного гидрирования индивидуальных олефинов: изооктан-п- толуол сульфокислота/ $AlCl_3$, изопропиловый спирт-п- толуолсульфокислота/ $AlCl_3$, изооктан-HCl (газообр.)/ $AlCl_3$, изооктан- H_2SO_4 / $AlCl_3$.

Впервые системы ионного гидрирования были использованы для восстановления ненасыщенных соединений бензина термического крекинга.

Найдено, что использование в качестве донора гидрид-иона прямогонного бензина при гидрировании бензина термического крекинга приводит к высокой конверсии присутствующих в нем непредельных углеводородов.

Разработаны новые гетерофазные каталитические системы на основе Куганакского монтмориллонита и систем ионного гидрирования, позволяющие провести гидрирование олефинов бензина термического крекинга в проточном режиме.

Практическая ценность работы. Предложен метод гидроочистки бензина термического происхождения на основе реакции ионного гидрирования с применением доступных реагентов: прямогонного бензина, серной кислоты (п-толуолсульфо кислоты) и хлористого алюминия. Проведены опытные испытания гидрирования крекинг-бензинов системой ПБ–H₂SO₄/ AlCl₃ в лаборатории серной кислоты нефтеперерабатывающего завода “Уфанефтехим” и на гетерофазном катализаторе в проточном режиме в лаборатории приготовления катализаторов Института нефтехимии и катализа. Показано что полученный гидроочищенный бензин по групповому химическому и фракционному составу и свойствам близок к бензину А-76. Предложенный метод может быть использован на малых заводах, где гидроочистка нефтяных фракций в присутствии молекулярного водорода не осуществляется.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на Республиканских научно-практических конференциях молодых ученых Уфимского технологического института сервиса г. Уфа, 2001, 2002 гг., школе-семинаре “Химическая экология” г. Уфа, 2001 г., Республиканской научно-практической конференции “Промышленная экология. Проблемы и перспективы” г. Уфа, 2001 г., Республиканской научно-практической конференции ”Газ, нефть - 2002” г. Уфа, 2002 г..

Публикации. Основные результаты диссертации изложены в четырех статьях и тезисах семи докладов на конференциях.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора (глава 1), экспериментальной части (глава 2), обсуждения результатов (глава 3), выводов, списка цитируемой литературы и приложения. Материал изложен на ___ страницах и содержит ___ таблиц, ___ рисунков, а также ___ ссылок на публикации отечественных и зарубежных авторов.

Автор благодарит своих учителей: доктора химических наук, профессора, чл.- корр. АН РБ Ляпину Н.К., доктора технических наук, профессора Исмагилова Ф.Р.

ОСНОВНОЕ

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Объекты и методы исследований

Объектами исследования были выбраны индивидуальные ациклические олефины и циклоолефины ($C_6 - C_7$) и бензин термического крекинга (БТК) с установки ТК- 4 АО НУНПЗ (табл. 1). В качестве доноров гидрид-ионов $[H^-]$ использовались изооктан (ИО), изопропиловый спирт (ИПС), изопропилбензол (ИПБ) и прямогонный бензин (ПБ) (табл.1). Донорами протонов $[H^+]$ служили п-толуолсульфо кислота (ТСК), серная (95 %) и соляная кислоты в присутствии кислоты Льюиса ($AlCl_3$).

Таблица 1

Исходные характеристики бензинов АО НУНПЗ

Показатель	Прямогонный бензин	Бензин термического крекинга	
		отбор – январь 2000г.	отбор – февраль 2001г.
Плотность при 20 °С, г / см ³	0.670	0.755	0.761
Температура, °С			
начала кипения	32	62	64
конца кипения	180	195	202
Содержание серы, мас. %	0.12	2.23	0.92
Содержание сероводорода	–	следы	следы
Йодное число, г йода/ 100 г нефтепродукта	5	120	80
Групповой химический состав, мас. %:			
парафины	65	11	20
нафтены	28	2	13
олефины	2	57	37
арены	5	30	30

Для гетерофазного гидрирования БТК использованы катализаторы Г-1 ÷ Г-5. Основой для первых трех катализаторов является глина Куганакского месторождения (РБ) монтмориллонитовой группы (силикаты структуры $x Al_2O_3 \cdot y SiO_2 \cdot n H_2O$). Г-1 составлен из смеси монтмориллонита, ТСК и $AlCl_3$, переведенной в тестообразное состояние добавкой воды, с последующим таблетированием и высушиванием полученного катализатора при комнатной температуре 24 ч, а затем – 100 °С 5 – 6 ч. Г-2 приготовлен нанесением раствора ТСК и $AlCl_3$ в этиловом спирте на глину, предварительно прокаленную при 600 °С. Г-3 представляет собой модифицированный алюмосиликатной добавкой

(монтмориллонит) хлорид бария; Г-4 – сплав хлоридов алюминия и натрия (NaAlCl_4), нанесенный на γ - Al_2O_3 , Г-5 – хлорид бария, гранулированный в присутствии углерода и прокаленный при 175°C .

Реакция ионного гидрирования проводилась в гомогенных условиях в реакционной колбе при постоянном перемешивании и на лабораторной установке проточного типа объемом 100 см^3 с неподвижным слоем катализатора. Подбор оптимальных условий гидрирования осуществляли варьированием температуры и количества гидрирующих агентов.

Контроль за степенью насыщения двойных $>\text{C}=\text{C}<$ связей олефинов проводили определением йодных чисел в исходном сырье и продуктах реакции, озонметрическим методом на приборе АДС-4, а также с использованием спектров ГЖХ, ИК- и хромато-масс-спектрометрии.

2. Гидрирование индивидуальных олефинов

Гидрирование олефинов системой $\text{HSiEt}_3 - \text{CF}_3\text{COOH}$ приводит к образованию соответствующих насыщенных соединений с высокими выходами. Реакция ионного гидрирования отличается избирательностью по отношению к разветвленным при этиленовом атоме углерода соединениям и протекает в мягких условиях. Однако HSiEt_3 и CF_3COOH отличаются дороговизной и труднодоступностью, что делает реакцию применимой только в лабораторной практике. В связи с этим, с целью поиска новых доступных систем, нами была предложена в качестве донора протонов газообразная соляная кислота в присутствии хлорида алюминия. Исследования показывают, что HCl в присутствии AlCl_3 обладает хорошей протонообразующей способностью (табл. 2).

Таблица 2

Ионное гидрирование олефинов системой $\text{HSiEt}_3\text{-HCl}$ (газообр.)/ AlCl_3 в CH_2Cl_2 при комнатной температуре

Олефин	Соотношение олефин: $\text{HSiEt}_3 : \text{AlCl}_3$	Продукт	τ , мин.	Выход, %
1-Метилциклогексен	1 : 1.4 : 0.2	Метилциклогексан	10	94
1-Гексен	1 : 1.4 : 0.2	н-Гексан	10	6
1-Гептен	1 : 5.0 : 0.1	н-Гептан	30	68
Циклогексен	1 : 5.0 : 0.1	Циклогексан	30	28

Степень превращения 1-метилциклогексена характеризуется большим выходом гидрированного продукта по сравнению с циклогексеном. Повышение количества гидрирующих агентов или проведение опытов в более жестких условиях приводят к повышению эффективности гидрирования неразветвленных ненасыщенных соединений. Так, при проведении реакции с избытком гидридсилана и

увеличении времени контакта наблюдается возрастание конверсии двойной связи (табл. 2).

В классической реакции ионного гидрирования донором гидрид-иона является триэтилсилан. Однако известно, что хорошими гидрирующими агентами могут быть также разветвленные углеводороды и ароматические соединения, так как атомы водорода при третичном углеродном атоме в их молекуле обладают высокой гидридной подвижностью. Очевидно, это объясняется устойчивостью иона карбеня, образующегося после отрыва гидрид-иона. В дальнейших исследованиях в качестве гидрирующего агента использовали изооктан. Изучение системы изооктан–HCl (газообр.)/ AlCl₃ на примерах 1-гексена, 1-метилциклогексена и 2-метилпентена-1 показывает, что они превращаются в насыщенные соединения за 2 часа при комнатной температуре с выходом 50, 92 и 94 % соответственно. В данном случае неразветвленный олефин 1-гексен гидрируется с меньшей скоростью (так же, как и при использовании системы HSiEt₃–HCl (газообр.)/ AlCl₃), чем разветвленные. Так, при одинаковом соотношении реагентов за 2 часа образуется всего 50 % гексана, тогда как в тех же условиях из метилциклогексена и 2-метилпентена-1 образуется 92 % метилциклогексана и 94 % метилпентана.

Таким образом, экспериментальные данные, полученные с использованием систем HSiEt₃–HCl(газообр.)/ AlCl₃ и изооктан–HCl (газообр.)/ AlCl₃, подтверждают теорию ионного гидрирования о том, что олефины и циклоолефины, имеющие разветвление при этиленовом атоме углерода, гидрируются эффективнее, чем неразветвленные.

Далее исследовались системы ионного гидрирования изооктан - п-толуолсульфокислота/ AlCl₃, изопропиловый спирт- п- толуолсульфокислота/ AlCl₃ и изооктан- H₂SO₄/ AlCl₃ (ИО–ТСК/ AlCl₃, ИПС–ТСК/ AlCl₃ и ИО–H₂SO₄) на примере 2- метилпентена- 1 (2-МП-1) (табл. 3).

Гидрирование 2-метилпентена-1 изооктаном в присутствии ТСК и AlCl₃ при 20 °С приводит к насыщению двойных связей олефинов на 68 % при соотношении* 2-МП-1: ИО: ТСК: AlCl₃, равном 1: 1: 0,5: 0,05. Снижение температуры процесса до 0 °С позволяет довести степень гидрирования данного олефина до 85 %. Возможно, этот факт объясняется подавлением побочных процессов и увеличением стабильности карбкатиона.

Изучение зависимости глубины превращения олефина от количества донора гидрид - иона показывает, что при увеличении в соотношении 2-МП-1: ИО количества ИО от 1: 0,5 до 1: 1 ([H] – 5,4· 10⁻³ М) степень гидрирования двойных связей возрастает, дальнейшее повышение содержания ИО приводит к снижению конверсии (рис. 1, 1). Очевидно, избыток изооктана подавляет необходимую для гидрирования

* - здесь и далее соотношение мольное

кислотность реакционной среды, по- видимому, имеет место фактор разбавления. Оптимальным является соотношение олефин: изооктан= 1:1.

Таблица 3

Ионное гидрирование 2-метилпентена-1 системами изооктан (изопропиловый спирт)–п- толуолсульфокислота/ $AlCl_3$, изооктан- $H_2SO_4/AlCl_3$ ($\tau= 2ч$)

Реагенты* и их мольное соотношение	T, °C	Содержание двойных связей после гидрирования, отн. %	Конверсия двойных связей, %
2-МП-1: ИО : ТСК: $AlCl_3$ 1 : 0.5 : 0.5 : 0.05 1 : 1 : 0.5 : 0.05 1 : 1.5 : 0.5 : 0.05 1 : 1 : 0.25 : 0.05 1 : 1 : 1 : 0.05 1 : 1 : 0.5 : 0.05 1 : 1 : 0.5 : 0.05	20	61	39
	20	32	68
	20	42	58
	20	59	41
	20	63	37
	40	64	36
	0	15	85
2-МП-1: ИПС: ТСК: $AlCl_3$ 1: 0.5: 0.5: 0.05 1: 1: 0.5: 0.05 1: 1.5: 0.5: 0.05	20	40	60
	20	13	87
	20	29	71
2-МП-1: ИО: H_2SO_4 : $AlCl_3$ 1 : 1 : 0.25 : 0.05 1 : 1 : 0.5 : 0.05 1 : 1 : 1 : 0.05	20	31	69
	20	13	87
	20	2	98

* - здесь и далее: 2-МП-1 – 2 метилпентен- 1, ИО – изооктан, ИПС – изопропиловый спирт, ТСК – п-толуолсульфокислота

Сравнительный анализ результатов гидрирования 2-МП-1 изооктаном и изопропиловым спиртом при 20 °C и продолжительности процесса 2 часа показывает, что ИПС обладает большей реакционной способностью, чем ИО, что объясняется, возможно, большей подвижностью атома водорода при гидроксильной группе (рис. 1, 2). Кривые зависимости конверсии двойных связей от количества ИПС и ИО аналогичны.

Изучение влияния относительного содержания п-толуолсульфокислоты на процесс гидрирования олефина показывает, что увеличение количества ТСК в соотношении 2-МП-1: ТСК от 1: 0,25 до 1: 0,5 ($[H^+] - 2,7 \cdot 10^{-3} M$) приводит к росту конверсии от 41 до 68 %, а при дальнейшем его повышении – к некоторому снижению насыщения двойной связи олефина (рис. 2, 1). Это объясняется тем, что для успешного протекания реакции необходима генерация карбкатионов достаточно

высокой концентрации, что обуславливается кислотностью реакционной среды. Поэтому при повышении кислотности (до соотношения олефин: кислота = 1: 0,5) концентрация ионов карбения увеличивается и реакция проходит с высокой степенью превращения. Однако при избытке кислоты скорость взаимодействия гидрид-иона с кислотой больше, чем с карбкатионом, и в результате снижается выход метилпентана.

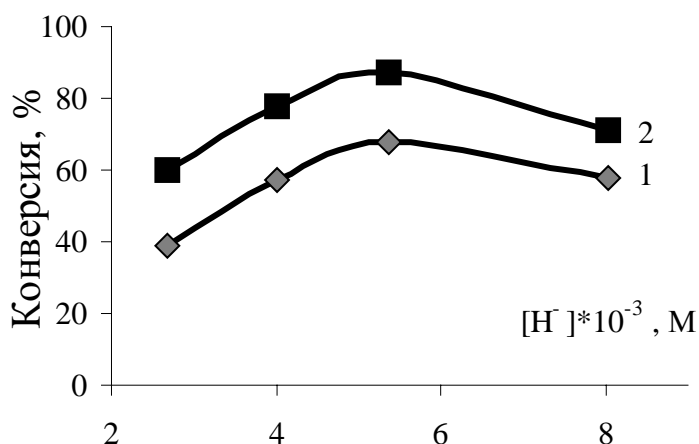


Рис.1. Зависимость конверсии двойной связи в 2-метилпентене-1 от мольного количества донора гидрид-ионов при соотношении олефин: п-толуолсульфокислота: $AlCl_3 = 1: 0,5: 0,05$, температуре $20\text{ }^\circ C$ и $\tau = 2\text{ ч}$.
1- изооктан,
2- изопропиловый спирт

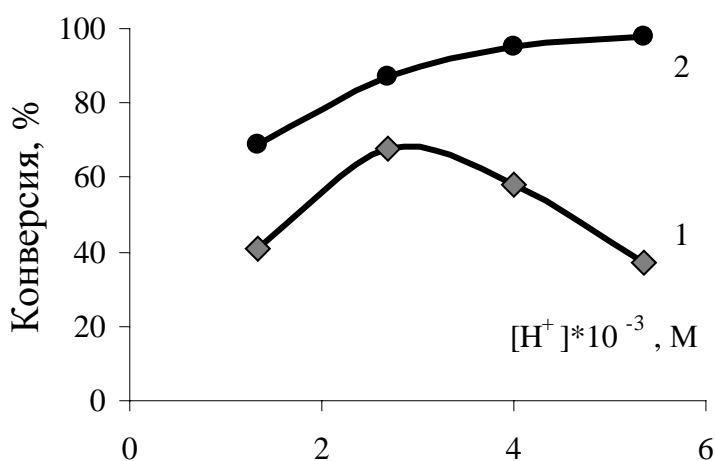


Рис. 2. Зависимость конверсии двойной связи в 2-метилпентене-1 от мольного количества донора протонов при соотношении олефин: изооктан: $AlCl_3 = 1: 1: 0,05$, температуре $20\text{ }^\circ C$ и $\tau = 2\text{ ч}$.
1- п-толуолсульфокислота,
2- серная кислота

В ионном гидрировании тиофеновых соединений известно применение в качестве донора протонов концентрированной серной кислоты в паре с металлическим цинком. Нами исследована возможность гидрирования 2-метилпентена-1 серной кислотой (95 %) в присутствии изооктана. Экспериментально установлено, что при гидрировании 2-метилпентена-1 системой ИО– $H_2SO_4/ AlCl_3$ максимальный выход (98 %) достигается при соотношении 2-МП-1: ИО: H_2SO_4 : $AlCl_3 = 1: 1: 1: 0,05$

(табл. 3). С повышением в системе относительного количества серной кислоты степень гидрирования олефина возрастает (рис. 2, 2).

Таким образом, с использованием систем ИО–ТСК/ AlCl_3 , ИПС–ТСК/ AlCl_3 и ИО– H_2SO_4 / AlCl_3 можно осуществить гидрирование индивидуальных непредельных соединений. По эффективности превращения олефинов данные системы можно расположить в ряд ИО– H_2SO_4 / $\text{AlCl}_3 \cong$ ИПС–ТСК/ $\text{AlCl}_3 >$ ИО–ТСК/ AlCl_3 для соотношения реагентов 2- МП- 1: донор $[\text{H}^-]$: донор $[\text{H}^+]$: AlCl_3 равном 1: 1: 0,5: 0,05. Наилучший результат (98 %) достигается при использовании системы ИО– H_2SO_4 / AlCl_3 для соотношения 1: 1: 1: 0,05. Конверсия олефинов зависит не только от природы гидрид-иона и донора протонов, но и от структуры углеродного скелета, положения двойной связи, молекулярной массы соединения, соотношения реагентов гидрирования и температуры.

3. Ионное гидрирование олефинов бензина термического крекинга

3.1. Ионное гидрирование олефинов бензина термического крекинга с использованием системы изооктан (изопропиловый спирт) – п-толуолсульфокислота/ AlCl_3

Наиболее эффективные и доступные системы гидрирования были применены для превращения олефинов бензина термического крекинга (БТК) в предельные углеводороды.

Гидрирование БТК системой ИО–ТСК/ AlCl_3 приводит к насыщению олефинов до 77 % за 2 часа при комнатной температуре и соотношении БТК: ИО: ТСК: $\text{AlCl}_3=1: 1: 0, 1: 0, 05$ (табл. 4).

Повышение температуры, как и в случае с индивидуальными олефинами, отрицательно сказывается на эффективности проводимого процесса, а понижение ее до 0 °С не оказывает значительного влияния на выход целевого продукта. Оптимальной температурой проведения реакции ионного гидрирования является 20 °С.

С увеличением в системе количества изооктана наблюдается постоянный рост конверсии олефинов. По сравнению с изооктаном, при использовании в качестве донора гидрид-ионов – изопропилового спирта (ИПС) наблюдается несколько иная конверсионная зависимость. При увеличении количества ИПС в соотношении БТК: ИПС от 1: 0,1 до 1: 0,5 степень гидрирования олефина возрастает, а затем при дальнейшем повышении его до 1: 1 глубина насыщения олефина падает (табл.4). Это объясняется, по-видимому, протонизацией ИПС при достаточно высокой кислотности, а наличие положительного заряда в его молекуле подавляет гидридную подвижность водорода.

Таблица 4

Гидрирование бензина термического крекинга изооктаном, изопропиловым спиртом и прямогонным бензином в присутствии п-толуолсульфокислоты и $AlCl_3$ ($\tau = 2$ ч)

Реагенты * и их мольное соотношение	Т, °С	Содержание олефинов, мас. %		Конверсия олефинов, %
		до гидрирования	после гидрирования	
БТК:ИО:ТСК: $AlCl_3$				
1 : 0.1 : 0.1 : 0.05	20	57	31.0	45.5
1 : 0.1 : 0.1 : 0.05	40	57	36.0	37.0
1 : 0.1 : 0.1 : 0.05	60	57	41.0	28.0
1 : 0.1 : 0.1 : 0.05**	20	57	31.5	45.0
1 : 0.1 : 0.1 : 0.05**	40	57	34.0	40.0
1 : 0.1 : 0.1 : 0.05**	60	57	39.0	31.5
1 : 0.25 : 0.1 : 0.05	20	57	20.0	65.0
1 : 0.5 : 0.1 : 0.05	20	57	16.0	72.0
1 : 1 : 0.1 : 0.05	20	37	8.5	77.0
1 : 0.5 : 0.1 : 0.05	20	37	18.0	51.0
1 : 0.5 : 0.5 : 0.05	20	57	18.5	67.5
1 : 0.5 : 1 : 0.05	20	37	14.0	62.0
1 : 0.5 : 0.5 : 0.05	0	57	15.0	73.0
БТК:ИПС:ТСК: $AlCl_3$				
1 : 0.1 : 0.5 : 0.1	20	37	28.0	24.0
1 : 0.5 : 0.5 : 0.1	20	57	3.0	95.0
1 : 1 : 0.5 : 0.1	20	37	14.0	62.0
1 : 0.5 : 0.5 : 0.1	0	57	22.0	61.0
БТК: ПБ: ТСК: $AlCl_3$				
1 : 0.25 : 0.1 : 0.05	20	37	19.0	49.0
1 : 0.5 : 0.1 : 0.05	20	37	17.0	54.0
1 : 1 : 0.1 : 0.05	20	37	11.0	70.0
1 : 0.5 : 0.5 : 0.05	20	37	16.0	58.0
1 : 0.5 : 1 : 0.05	20	37	14.0	62.0

* – здесь и далее: БТК - бензин термического крекинга, ПБ – прямогонный бензин; ** – $\tau = 6$ ч

В поисках более доступного гидрирующего агента, нами был исследован прямогонный бензин (ПБ) (АО НУНПЗ), в состав которого входит 65 % насыщенных углеводородов, в том числе алканы с третичным углеродным атомом, которые могут легко отдать свой гидрид-ион.

Анализ полученных результатов гидрирования БТК прямогонным бензином в присутствии ТСК и $AlCl_3$ показал, что с увеличением в системе количества прямогонного бензина конверсия олефинов повышается,

наибольшая конверсия (70 %) наблюдается при соотношении БТК: ПБ: ТСК: AlCl_3 = 1: 1: 0,1: 0,05 (табл. 4).

Сравнение результатов гидрирования БТК изооктаном, изопропиловым спиртом и прямогонным бензином в присутствии п-толуолсульфокислоты при температуре 20 °С позволяет сделать вывод, что в данных условиях по гидрирующей способности эти реагенты распределяются в ряд $\text{ИО} < \text{ПБ} < \text{ИПС}$.

Изучение влияния количества п-толуолсульфокислоты на процесс гидрирования олефинов показало, что в присутствии изооктана, при увеличении в соотношении БТК: ТСК количества кислоты от 0,1 до 0,5 происходит возрастание глубины превращения ненасыщенных соединений, а дальнейшее повышение его до 1 – к некоторому снижению. При использовании в данной системе прямогонного бензина вместо изооктана с увеличением количества ТСК наблюдается постоянный рост степени гидрирования олефинов. Это, вероятно, объясняется тем, что присутствующие в прямогонном бензине алканы и изоалканы подавляют излишнюю кислотность реакционной среды, приводящую к преобладанию побочных процессов, и реакция гидрирования проходит с высокими выходами целевого продукта. Оптимальным в обоих случаях является соотношение БТК: ТСК = 1: 0,5 (табл. 4).

Итак, наибольшая конверсия олефинов БТК (95 %) наблюдается при использовании системы изопропиловый спирт–п-толуолсульфокислота/ AlCl_3 , при соотношении БТК: ИПС: ТСК: AlCl_3 равном 1: 0,5: 0,5: 0,05. Оптимальными с учетом доступности реагентов являются системы ИО–ТСК/ AlCl_3 и ПБ–ТСК/ AlCl_3 при соотношении БТК: ИО (ПБ): ТСК: AlCl_3 , равном 1: 1: 0,1: 0,05.

3.2. Гидрирование олефинов бензина термического крекинга с использованием газообразной соляной кислоты

В дальнейшем мы исследовали возможность применения систем $\text{ИО–HCl (газообр.)/ AlCl}_3$ и $\text{ПБ–HCl (газообр.)/ AlCl}_3$.

Использование в качестве донора гидрид-иона изооктана в присутствии газообразной соляной кислоты и кислоты Льюиса позволяет провести гидрирование олефинов бензина термического крекинга с максимальной степенью гидрирования 80 % при комнатной температуре в течение 2 часов и соотношении БТК: ИО: AlCl_3 = 1: 1: 0,05 (табл. 5). Использование прямогонного бензина вместо изооктана приводит к повышению степени гидрирования олефинов до 90 % в тех же условиях. Понижение температуры процесса до 0 °С при гидрировании олефинов БТК данной системой ($\text{ИО (ПБ) – HCl/ AlCl}_3$) приводит к некоторому снижению конверсии ненасыщенных углеводородов при том же соотношении реагентов. Эти данные коррелируют результаты, полученные при гидрировании БТК с использованием системы ИПС –

ТСК / AlCl_3 , и отличаются от соответствующих данных гидрирования индивидуальных олефинов этими системами (табл. 4, 3). Возможно, более высокомолекулярные олефины бензина термического крекинга легче гидрируются при 20 °С, а относительно низкокипящий 2-метилпентен-1 – при более низкой температуре (0 °С), что связано, вероятно, с увеличением стабильности его карбокатиона в данных условиях.

Таблица 5

Гидрирование бензина термического крекинга системой изооктан (прямогонный бензин)– HCl (газообр.)/ AlCl_3 ($\tau=2$ ч)

Реагенты и их мольное соотношение	Т, °С	Содержание двойных связей, мас. %		Конверсия олефинов, %
		до гидрирования	после гидрирования	
БТК: ИО: AlCl_3 1 : 0.25 : 0.05 1 : 0.5 : 0.05 1 : 1 : 0.05	20	37	10.5	72
			8.5	77
			7.5	80
1 : 0.25 : 0.05 1 : 0.5 : 0.05 1 : 1 : 0.05	0	37	14.0	63
			17.0	54
			18.6	50
БТК: ПБ: AlCl_3 1 : 0.25 : 0.05 1 : 0.5 : 0.05 1 : 1 : 0.05	20	37	5.0	87
			4.5	88
			3.6	90
1 : 0.25 : 0.05 1 : 0.5 : 0.05 1 : 1 : 0.05	0	37	5.5	85
			6.0	84
			17	54

С увеличением количества вводимого донора гидрид-ионов (ИО, ПБ) насыщенность двойных связей олефинов БТК возрастает при 20 °С и снижается при 0 °С (табл. 5).

Полученные результаты свидетельствуют, что система ИО (ПБ) – HCl (газообр.)/ AlCl_3 более эффективна при 20, чем при 0 °С, и прямогонный бензин является лучшим гидрирующим агентом, чем изооктан.

3.3. Ионное гидрирование олефинов БТК системой изооктан (прямогонный бензин) – H_2SO_4 / AlCl_3

Использование серной кислоты в качестве донора протонов имеет перспективу в процессах гидрирования, так как по сравнению с п-толуолсульфокислотой, исходя из констант кислотности, она является более сильной кислотой, а также более дешевым и доступным реагентом.

Гидрирование бензина термического крекинга изооктаном в присутствии 95 %-й серной кислоты, приводит к насыщению олефинов до 82 % при соотношении БТК: ИО: H_2SO_4 : AlCl_3 равном 1: 1: 1: 0,05. Применение в качестве донора гидрид-ионов прямогонного бензина взамен изооктана в этой системе дает возможность практически полностью освободить бензин термического крекинга от олефинов (конверсия олефинов достигает 98 %).

Таблица 6

Гидрирование бензина термического крекинга системой изооктан (прямогонный бензин)– $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{AlCl}_3$ при $T= 20\text{ }^\circ\text{C}$ и $\tau= 2\text{ ч}$

Реагенты и их мольное соотношение	Содержание двойных связей, мас. %		Конверсия олефинов, %
	до гидрирования	после гидрирования	
БТК: ИО: H_2SO_4 : AlCl_3			
1 : 1 : 0.25 : 0.05	37	15.0	59.5
1 : 1 : 0.5 : 0.05	37	13.5	63.5
1 : 1 : 1 : 0.05	37	6.5	82.0
БТК: ПБ: H_2SO_4 : AlCl_3			
1 : 1 : 0.25 : 0.05	37	8.0	78.0
1 : 1 : 0.5 : 0.05	37	2.5	93.0
1 : 1 : 1 : 0.05	37	0.9	98.0

С увеличением относительного количества в системе серной кислоты, насыщенность двойных связей олефинов БТК в продуктах реакции неуклонно растет независимо от природы гидрид-иона (табл. 6).

Сравнительный анализ систем ионного гидрирования, содержащих п-толуолсульфокислоту, серную и соляную кислоты, при $20\text{ }^\circ\text{C}$ выявил, что по протонирующей способности изученные кислоты распределяются в ряд $\text{TCK} < \text{HCl} < \text{H}_2\text{SO}_4$.

Таким образом, мы убедились в возможности селективного ионного гидрирования нестабильного бензина с использованием вышеуказанных систем. Установлено, что изученные системы по гидрирующей способности олефинов БТК при $20\text{ }^\circ\text{C}$ и продолжительности реакции 2 часа распределяются в ряд

ПБ–ТСК/ AlCl_3 (70 %) < ИО–ТСК/ AlCl_3 (77 %) < ИО–HCl/ AlCl_3 (80 %) < ИО– H_2SO_4 / AlCl_3 (82 %) < ПБ–HCl/ AlCl_3 (90 %) < ИПС–ТСК/ AlCl_3 (95 %) < ПБ– H_2SO_4 / AlCl_3 (98 %).

4. Гетерофазное ионное гидрирование бензина термического крекинга

В дальнейшем исследована возможность гетерофазного ионного гидрирования бензина термического крекинга. Для осуществления этой цели использовали катализаторы Г-1 ÷ Г-5, приготовленные различными способами (см. п. 1).

Процесс гидрирования БТК на катализаторах Г-1 и Г-2 проводился в присутствии прямогонного бензина (соотношение БТК: ПБ= 1: 1 об.) при температуре 10 и 20 °С.

Сравнение результатов исследований, полученных на катализаторе Г-2, выявило, что степень насыщения олефинов при температуре процесса 20 °С с течением времени убывает, т.е. катализатор быстро теряет активность. Однако использование данного катализатора при 10 °С приводит к постепенному росту степени насыщения двойных связей, и максимальная конверсия олефинов (78 %) достигается за 2 часа от начала реакции (рис. 3).

Данные экспериментов на катализаторе Г-1 при 20 °С показывают, что активность катализатора вначале убывает, а затем остается неизменной. Степень гидрирования олефинов при этом невысокая – 26 %. Проведение процесса при 10 °С приводит к возрастанию величины конверсии олефинов до 60 % (рис. 3).

Различное поведение катализаторов Г-1 и Г-2 при 10 и 20 °С, вероятно, объясняется условиями, создающимися в системах: при комнатной температуре достаточно высокая кислотность приводит к дезактивации катализатора продуктами полимеризации и поликонденсации, при пониженных температурах происходит подавление побочных процессов, увеличивается стабильность карбокатиона.

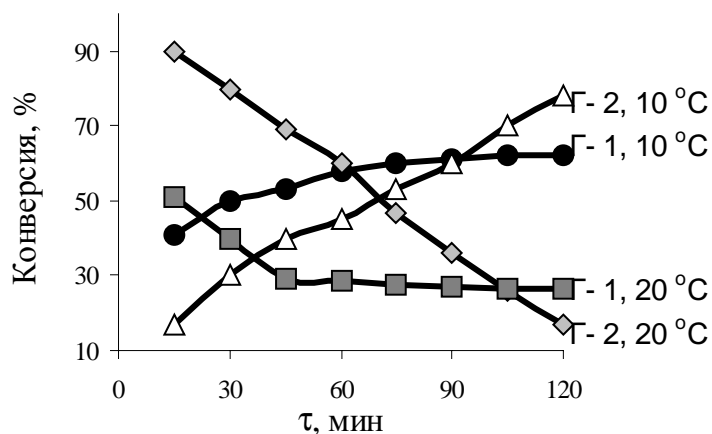


Рис. 3. Зависимость конверсии олефинов БТК от продолжительности работы катализаторов при различных температурах и соотношении БТК: ПБ= 1 : 1

Катализатор Г-1 позволяет получить более стабильные, хотя и несколько низкие по сравнению с Г-2, результаты. По-видимому, катализатор Г-2, приготовленный нанесением п-толуолсульфокислоты и $AlCl_3$ на предварительно прокаленную глину, обеспечивает лучший контакт гидрирующих агентов с БТК. В результате конверсия олефинов увеличивается. А в случае с Г-1 гидрирующие агенты распределены равномерно по всему его объему, что несколько затрудняет их контакт с бензином, по сравнению с Г-2, но увеличивает стабильность катализатора.

Гидрирование крекинг - бензина осуществлялось также на катализаторах Г-3, Г-4 и Г-5 с использованием изооктана, изопропилового спирта, изопропилбензола и прямогонного бензина при температуре $(-12) \div (+200) ^\circ C$.

При гидрировании олефинов бензина термического крекинга на катализаторе Г-3 (модифицированный монтмориллонитом хлорид бария) в присутствии изучаемых доноров гидрид-ионов при $0 ^\circ C$ с увеличением количества гидрирующего агента в соотношении БТК: донор $[H^-]$ от 1: 0,1 до 1: 0,5 наблюдается рост степени насыщения двойных связей: до 63, 57, 50 и 53 % соответственно. Дальнейшее повышение содержания в системе донора гидрид-ионов не оказывает существенного влияния на конверсию олефинов (рис. 4).

При гидрировании БТК на катализаторе Г-4 ($NaAlCl_4$, нанесенный на $\gamma-Al_2O_3$) независимо от природы донора гидрид-иона в интервале температур от -12 до $+20 ^\circ C$ степень насыщения двойных связей снижается, затем с повышением температуры до $80 ^\circ C$ и выше увеличивается резко – при использовании изопропилбензола, плавно – изопропилового спирта и изооктана (рис. 5). Такое изменение степени насыщения олефинов, возможно, обусловлено высокой электрофильностью данного катализатора, как при низких, так и при высоких температурах.

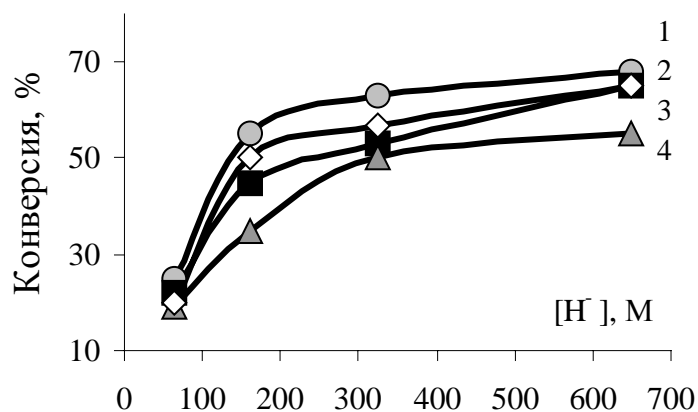


Рис. 4. Зависимость глубины насыщения двойной связи олефинов БТК от мольного количества вводимого донора гидрид-ионов на катализаторе Г-3 при $0 ^\circ C$.
1–изооктан,
2–изопропиловый спирт,
3–прямогонный бензин,
4–изопропилбензол

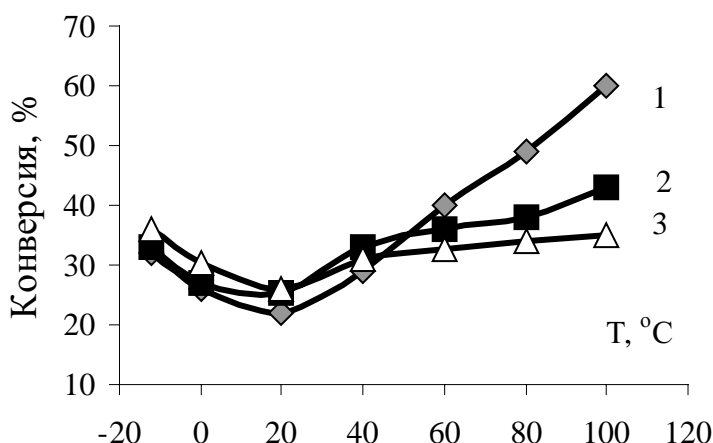


Рисунок 5. Зависимость конверсии олефинов БТК от температуры и природы гидрирующей добавки на катализаторе Г- 4, $\tau = 2$ ч.
1– изопропилбензол,
2–изопропиловый спирт,
3–изооктан

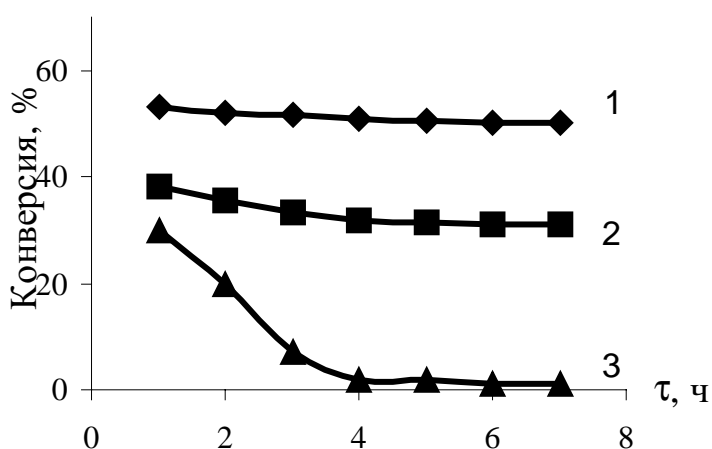


Рисунок 6. Зависимость конверсии олефинов БТК на катализаторе Г-4 от времени в присутствии изооктана при различных температурах.
1- (-5)°C, 2- 0 °C,
3- (+100)°C

Изучение процесса гидрирования БТК на катализаторе Г- 4 в присутствии изооктана при различных температурах в течение 7 часов показало, что данный катализатор проявляет наибольшую стабильность и активность при температуре (-5) °C (рис. 6).

Исследование влияния природы гидрирующей добавки на степень насыщения двойных связей олефинов БТК на катализаторах Г-3 (модифицированный монтмориллонитом хлорид бария) и Г-5 (хлорид бария) показывает, что в одинаковых условиях изучаемые доноры гидрид-ионов проявляют разную активность. При низких температурах (0 °C) наибольшей активностью обладает изооктан, далее изопропиловый спирт, и самая низкая активность у изопропилбензола, что, вероятно, объясняется малой подвижностью гидрид-иона при низких температурах. С повышением температуры активность изооктана резко падает. Возможно, под действием высоких температур, в присутствии кислоты Льюиса, в системе преобладают реакции автоконденсации (самоалкилирования) молекул изооктана, а процессы гидрирования подавляются. В случае с изопропиловым спиртом наблюдается более плавное снижение его активности. Наибольшей стабильностью обладает изопропилбензол,

поскольку с повышением температуры его гидрирующая способность остается практически неизменной (рис. 7, 8).

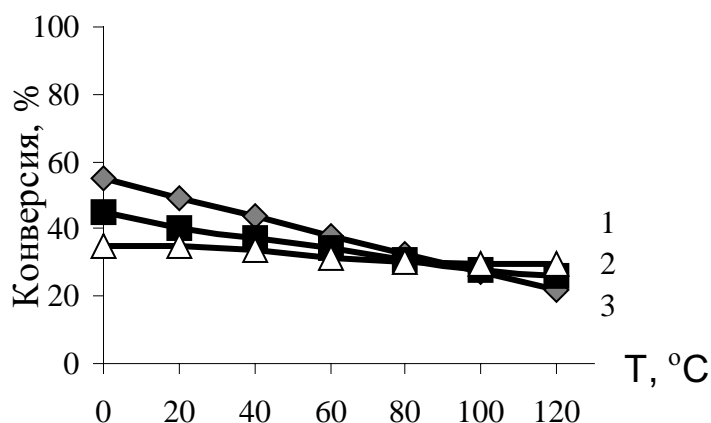


Рис. 7. Зависимость степени насыщения двойной связи олефинов от температуры на катализаторе Г-3 в присутствии изучаемых доноров гидрид-ионов.

1—изопропилбензол,
2—изопропиловый спирт,
3—изооктан

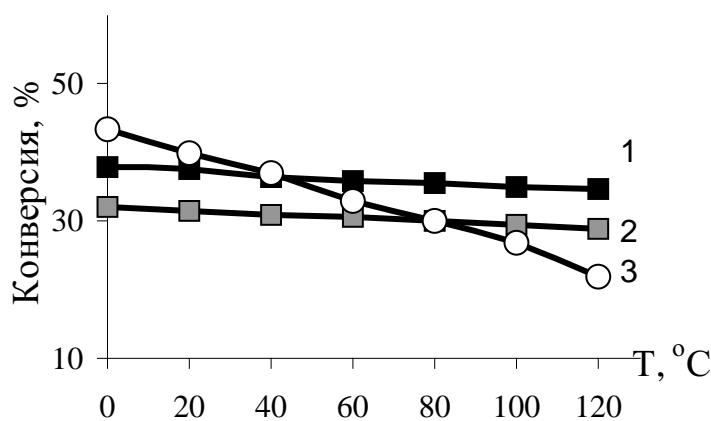


Рисунок 8. Зависимость глубины гидрирования двойной связи олефинов от температуры на катализаторе Г-5 в присутствии изучаемых доноров гидрид-ионов.

1—изопропиловый спирт,
2—изопропилбензол,
3—изооктан

Зависимости конверсии олефинов БТК на катализаторах Г-3 и Г-5 аналогичны, однако сравнение результатов гидрирования БТК на данных катализаторах выявляет, что Г-3 более активен, чем Г-5. Вероятно, это объясняется добавкой глины, обладающей кислотными свойствами. Эффективность модифицированного катализатора Г-3 определяется гармоничным сочетанием избирательности хлорида бария и кислотных свойств глины.

Дополнительное повышение активности и стабильности катализатора Г-3 достигалось термической обработкой его при 100 °C (2 часа) и 600 °C (6–8 часов). В результате увеличилась насыпная плотность, механическая прочность и удельная поверхность катализатора, что связано с упорядочением структуры и формированием пор в катализаторе. Из рисунка 9 видно, что в процессе облагораживания БТК при 80 °C большую стабильность и активность проявил катализатор, прокаленный при 600 °C в течение 6–8 часов. Конверсия олефинов при этом через 3 часа от начала реакции достигает 42 % и остается неизменной.

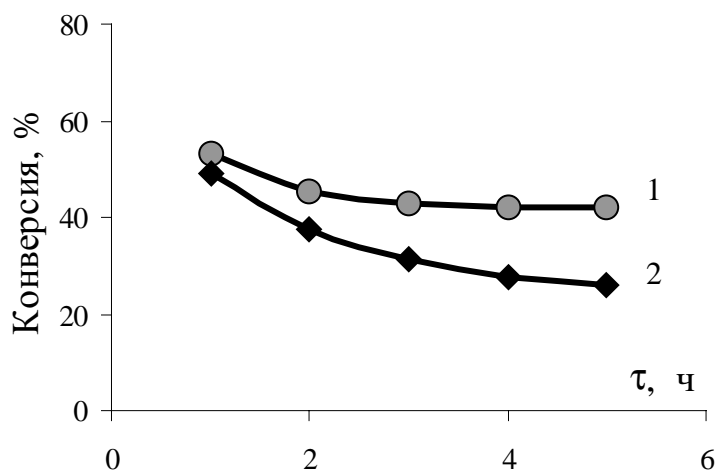


Рис. 9. Зависимость конверсии олефинов БТК от времени на катализаторе Г-3 при соотношении БТК: ПБ = 1: 1.
1– Г-3, прокаленный при 600 °С,
2– Г-3, прокаленный при 100 °С

Очевидно, что использование дешевого, технологичного и стабильного катализатора Г-3, а также доступной гидрирующей добавки – прямогонного бензина для облагораживания вторичных бензинов предпочтительнее.

Изучение группового углеводородного состава продуктов гидрирования бензина термического крекинга в смеси с прямогонным бензином на катализаторах Г-2, Г-3 показывает, что содержание олефинов и аренов уменьшается, а парафинов и нафтенов возрастает (табл. 7).

Содержание общей серы в продуктах гидрирования остается практически неизменным. Для удаления сероорганических соединений было проведено гидрооблагораживание бензина термического крекинга в присутствии прямогонного бензина в две ступени: ионное гидрирование олефинов и десульфуризация с дополнительным догидрированием олефинов. На первой ступени осуществлялось низкотемпературное гидрирование (10 °С) БТК на катализаторе Г-2. Конверсия олефинов при этом составляла 78 % (содержание непредельных углеводородов – 4,6 %). Затем продукт гидрирования подвергали десульфуризации на катализаторе Г-4 при температуре 200 °С (II ступень). Анализ полученных результатов показал, что содержание олефинов и серы в продукте гидрооблагораживания снизилось до 0,42 и 0,07 % соответственно (табл. 8).

Таблица 7

Групповой углеводородный состав продуктов гидрирования смеси* БТК: ПБ= 1: 1 (об.) на катализаторах Г-2 и Г-3

Катализатор	Т, °С	Состав углеводородов продуктов гидрирования			
		парафины	нафтены	олефины	арены
Г-2	10	49.0	28.0	8.0	15.0
Г-3, прокаленный при 100 °С 2ч	80	48.0	32.0	9.0	11.0

Г-3, прокаленный при 600 °С 6–8 ч	80	55.0	32.5	5.0	7.5
--------------------------------------	----	------	------	-----	-----

* – содержание парафинов – 41, нафтенов – 19,5, олефинов – 21, аренов – 18,5 %.

Таблица 8

Двухступенчатое гидрооблагораживание смеси БТК: ПБ= 1: 1

Продукт	Показатели	
	содержание олефинов, мас. %	S, мас. %*
Исходная смесь БТК: ПБ= 1: 1 об.	21	0,44
I ступень: ионное гидрирование на катализаторе Г-2 при 10 °С	4,6	0,43
II ступень: десульфуризация на катализаторе Г-4 при 200 °С	0,42	0,07

* - ошибка метода – 5 отн. %

Таким образом, I ступень гидрооблагораживания БТК позволила осуществить гидрирование олефинов (78 %), а II ступень – десульфуризацию (84 %) с дополнительным догидрированием олефинов (98 %).

В результате проведенного процесса ионного гидрооблагораживания получен продукт, по своим свойствам близкий к автомобильному бензину А -76 (табл. 9).

Таблица 9

Показатели фракционного состава и содержания общей серы для товарного бензина А -76 и продукта гидрирования

Показатель	Автомобильный бензин А - 76	Продукт гидро-облагораживания
T _{НК} , не ниже	35	53
10 %	70	75
50 %	115	105
90 %	180	172
T _{КК} , не выше	195	196
Общая сера, мас. %	0.06	0.07
Октановое число	76	76

5. Некоторые аспекты практического применения результатов работы

В результате проведенных исследований разработаны новые системы ионного гидрирования индивидуальных олефинов и бензина термического крекинга, содержащих в качестве доноров гидрид-ионов

изооктан, изопропиловый спирт и прямогонный бензин, а доноров протонов – п-толуолсульфокислоту, соляную и серную кислоты в присутствии кислоты Льюиса (AlCl_3).

Ионное гидрирование БТК с использованием системы прямогонный бензин– $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{AlCl}_3$ позволяет практически полностью освободить крекинг-бензин от ненасыщенных соединений (испытания проведены в лаборатории серной кислоты нефтеперерабатывающего завода “Уфанефтехим”).

Изготовлены гетерофазные катализаторы на основе глины Куганакского месторождения (РБ) монтмориллонитовой группы, позволяющие провести гидрирование олефинов бензина термического крекинга в условиях проточной установки (испытания проведены в лаборатории приготовления катализаторов Института нефтехимии и катализа).

Разработан метод двухступенчатого гидрооблагораживания бензина термического крекинга: I ступень – низкотемпературное гидрирование олефинов (10°C), II ступень – десульфуризация гидрированного продукта с дополнительным догидрированием олефинов. Показано, что полученный продукт гидрооблагораживания по своему химическому и групповому составу близок к автомобильному бензину А-76.

ВЫВОДЫ

1. Найденны новые системы ионного гидрирования изооктан (изопропиловый спирт)–п-толуолсульфокислота/ AlCl_3 , изооктан – HCl (газообр.)/ AlCl_3 , изооктан – $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{AlCl}_3$, позволяющие восстанавливать индивидуальные олефины (C_6 – C_7) до соответствующих насыщенных соединений с выходом 68 - 98 %. Показано, что гидрирование 2-метилпентена-1 системой ИО–ТСК/ AlCl_3 при пониженных температурах (0°C) приводит к увеличению степени насыщения двойной связи до 85 % (вместо 68 % при 20°C).
2. Впервые для гидрирования олефинов бензина термического крекинга использован метод ионного гидрирования с применением систем: изооктан (изопропиловый спирт) – п- толуолсульфокислота/ AlCl_3 , изооктан – HCl (газообр.)/ AlCl_3 , изооктан – $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{AlCl}_3$. Конверсия олефинов при этом достигает 77 – 95 %. Показано, что наибольшей гидрирующей способностью обладает изопропиловый спирт (95 %) при соотношении БТК: ИПС: ТСК: AlCl_3 равном 1 : 0.5 : 0.5 : 0.1 и температуре 20°C .
3. Установлено, что применение в качестве донора гидрид-ионов прямогонного бензина в присутствии п-толуолсульфокислоты, соляной и серной кислот приводит к насыщению олефинов бензина термического крекинга на 70, 90 и 98 % соответственно.

4. Разработаны новые гетерофазные катализаторы Г-1 ÷ Г-5 на основе Куганакского монтмориллонита, позволяющие провести гидрирование олефинов бензина термического крекинга в условиях проточной установки. Конверсия олефинов на данных катализаторах в присутствии изооктана, изопропилового спирта, изопропилбензола и прямогонного бензина достигает 60 – 90 %.
5. Предложен двухстадийный процесс гидрооблагораживания бензина термического крекинга последовательно на катализаторах Г-2 и Г-4 при 10 и 200 °С, позволяющий получить компонент автомобильного бензина А-76.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Сайгафарова Д.Ф., Латыпова Ф.М., Ляпина Н.К. и др. Гидрооблагораживание бензинов термического крекинга с использованием метода ионного гидрирования // Нефтепереработка и нефтехимия.- М, 2002.- № 7.-С. 15-18.
2. Сайгафарова Д.Ф., Латыпова Ф.М., Ляпина Н.К. и др. Исследование реакции ионного гидрирования олефинов в бензинах вторичного происхождения // Наука и технология углеводородов.- М, 2002.-№ 5. -С.75-76.
3. Сайгафарова Д.Ф., Латыпова Ф.М., Ляпина Н.К. и др. Изучение реакции ионного гидрирования индивидуальных олефинов на примере 2-метилпентена-1 // Сервис в XXI столетии: матер. междунар. науч.-практ. конф. - Уфа, изд-во УГИС, 2003.- С. 25-29.
4. Сайгафарова Д.Ф., Латыпова Ф.М., Ляпина Н.К. Гетерофазное ионное гидрирование олефинов бензинов термического крекинга // Сервис в XXI столетии: матер. междунар. науч.-практ. конф. - Уфа, изд-во УГИС, 2003.- С. 30-34.
5. Бахтиярова Д.Ф. Реакция ионного гидрирования олефинов и сероорганических соединений вторичных бензинов // Молодые ученые – юбилею УТИС: Материалы Республиканской науч.-практ. конф. молодых ученых.- Уфа, изд-во УТИС, 2001.-С. 96.
6. Латыпова Ф.М., Бахтиярова Д.Ф., Ляпина Н.К. и др. Гидрооблагораживание моторных топлив // Химическая экология: Матер. конф.- Уфа, УТИС, 2001.-С. 178.
7. Сайгафарова Д.Ф., Латыпова Ф.М., Исмагилов Ф.Р. и др. Гидрооблагораживание бензинов термического крекинга методом ионного гидрирования // Промышленная экология. Проблемы и перспективы: матер. Республ. науч.-практ. конф. - Уфа, изд-во ИПНХП, 2001.С.113-114.

8. Сайгафарова Д.Ф., Латыпова Ф.М., Ляпина Н.К. Ионное гидрирование олефиновых углеводородов // Матер. Республ. науч.- практ. конф. молодых ученых.- Уфа, изд-во УТИС, 2002.-С.143-144.
9. Сайгафарова Д.Ф., Латыпова Ф.М., Ляпина Н.К. Облагораживание бензинов термического крекинга// Матер. Республ. науч.- практ. конф. молодых ученых.- Уфа, изд- во УТИС, 2002.-С.144-145.
10. Сайгафарова Д.Ф., Латыпова Ф.М., Ляпина Н.К.. Новые системы гидрирования олефиновых углеводородов // Газ, нефть- 2002: Матер. Республ. науч.- практ. конф.- Уфа, изд- во ИПНХП, 2002.-С. 170.
11. Сайгафарова Д.Ф., Латыпова Ф.М., Ляпина Н.К. Облагораживание бензинов вторичного происхождения // Газ, нефть- 2002: Матер. Республ. науч.- практ. конф.- Уфа, изд-во ИПНХП, 2002.-С. 117.