

**Ж.М. Омаров<sup>1</sup>, А.А. Мельдешов<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Казахская академия транспорта и коммуникации им. М. Тынышпаева, г. Алматы, Казахстан

## **БЕЗОТХОДНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ АЛКИЛБЕНЗИНА**

**Аннотация.** Общеизвестно, каталитические реакции лежат в основе современных процессов нефтепереработки и нефтехимии и играют важную роль в синтезе огромного числа продуктов тонкого, а также основного органического синтеза.

**Аңдатпа.** Мақалада қалыпты бутанның изобутанға айналу реакциясы келтірілді. Жұмыстың практикалық маңыздылығы - табиғи және ілеспе газдардан заманауи қалдықсыз технология қолдану арқылы алкилбензин алу қарастырылды.

**Abstract.** The practical significance of the work is to create modern non-waste technologies for processing natural, associated gas of oil and oil refining, and to search for rational ways of using them to produce high-octane components of motor fuels - alkylbenzines. The reaction of the conversion of n-butane to isobutane was studied.

**Ключевые слова:** алкилбензин, изобутан, октан, октан,

**Түйінді сөздер:** алкилбензин, изобутан, түрлендіру

**Keywords:** Alkylbenzene, Isobutane, octane, conversion

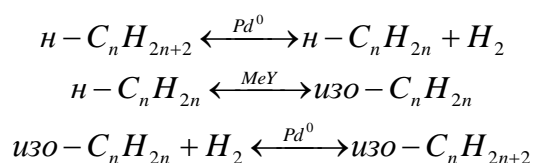
В настоящее время алкилбензин является массовым высокооктановым компонентом автомобильных и авиационных бензинов получаемых главным образом на основе каталитической реакций взаимодействия изобутана и бутиленов. В этой связи процесс изомеризации n-бутана в изобутан все шире требует усовершенствование существующих катализаторов и разработку новых катализаторов алкилирования [1].

Несмотря на обширный материал, накопленный в течение нескольких десятилетий, пока еще не существует общего теоретического подхода, на основании которого можно было бы однозначно прогнозировать состав катализатора для получения целевого продукта.

Регулирование скорости и направление каталитических реакций, механизм которых известен в общих чертах, набор эмперических данных, частично перемешанных с теоретическими представлениями, требует исследователей все глубже изучать механизм взаимодействия катализатора с реагирующей системой, на базе которых, можно было бы устанавливать фундаментальные закономерности процесса.

Настоящая работа посвящена выявлению некоторых закономерностей процесса изомеризации n-бутана с сорбционно-структурными характеристиками каталитической системы.

Среди гетерогенных катализаторов изомеризации наиболее перспективными представляются платиновые катализаторы на основе хлорированного оксида алюминия и цеолитов, а также сульфатированный диоксид циркония, обладающего высокой активностью и в то же время низкой стабильностью в изомеризации парафинов [2]. Основываясь на результатах работ [3] по изучению механизма реакции изомеризации насыщенных углеводородов на цеолитах типа Y, сделаны заключения, что реакция протекает по следующей схеме:



Лимитирующей стадией является изомеризация олефина. Таким образом, в изомеризации участвует активный металл, реализующий процесс дегидро-гидрирования и носитель, имеющую кислотную природу в изомеризации олефина в изоолефин на поверхности катализатора. Участия в этой реакции апротонных кислотных центров до сих пор недостаточно изучено и требует детального изучения. В этой связи, в первой серии опытов, мы изучили кислотную силу широкоизвестных носителей по его способности превращать адсорбированные на нем нейтральные органические основания в сопряженные формы. Силу кислотности выразили через функцию кислотности Гаммета  $H_0$ :

$$H_0 = pK_a + \log ([B] / [BH^+])$$

$$H_0 = pK_a + \log ([B] / [AB])$$

Где  $K_a$  – константа диссоциации кислоты:  $pK_a = -\log K_a$ ;

$[B] [BH^+]$  – концентрация нейтрального основания и сопряженной кислоты;

$[AB]$  – концентрация кислотного продукта присоединения при адсорбции «В» на льюисовские центры.

Определение силы кислотности центров, хотя он и имеет свои недостатки, но для первичного выбора сорбентов кислой природы дает определенную информацию.

Промышленный  $\gamma - Al_2O_3$  и  $\eta - Al_2O_3$  имели силу  $\sim + 1,5$ , т.е. только льюисовские кислотные центры, а монтмориллонит и каолин как льюисовские так и бренстедовские кислотные центры со значением  $+1,5$  и  $-3,0$ . Алумосиликат марки ШАС имеет силу кислотности  $< -8,2$ .

На вышеуказанные адсорбенты ( $\sim 10$  г) методом пропитки наносился водный раствор гидр-оксихлорида рутения марки «х.ч.» ( $RuOHCl_3 \cdot 4H_2O$ ), где содержание металла рутения в общей массе катализатора составляло  $\sim 1,0$  %. Для восстановления рутения в смесь добавлялся раствор формалина из расчета 5-6 мл на 1 г металла согласно общеизвестной методике при температуре  $\sim 273K$ .

Водная суспензия осторожно упаривалась до сухой массы при постоянном перемешивании и сушилась в течение 4 ч в сушильном шкафу при 393 К. В дальнейшем, полученную массу диспергировали в порошок и прокаливали при температуре 573 К в течение 6 ч, чтобы удалить адсорбированную воду. Нанесенные системы не отмывались от ионов хлора и подвергались к определению некоторых физико-химических характеристик и величину силы кислотности (табл. 1).

По результатам экспериментальных данных однозначно можно судить об изменении кислотных свойств носителей при нанесении  $RuOHCl_3 \cdot 4H_2O$ . Промышленный  $\gamma - Al_2O_3$  и  $\eta - Al_2O_3$ , имеющую силу кислотности  $+ 1,5$ , после обработки гидроксихлоридом рутения имеет  $H_0 = +1,5 -5,6$ , т.е. на поверхности данных систем появляются и бренстедовские кислотные центры наряду с льюисовскими.

Таблица 1. Физико-химические характеристики нанесенных систем

Нанесенная система	$S_{уд.}$ м <sup>2</sup> /г	$H_0$	Теплота смачивания Дж/г		Статистич. активность см <sup>3</sup> /г. по	
			H <sub>2</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
1,0 % Ru / $\gamma - Al_2O_3$	220	+1,5 ~ - 5,6	63,5	30,4	0,18	0,14
1,0 % Ru / $\eta - Al_2O_3$	200	+1,5 ~ - 5,6	61,0	29,1	0,17	0,13
1,0 % Ru / монт- мориллонит	190	- 8,2	68,0	33,0	0,19	0,15
1,0 % Ru / каолинит	160	- 3,0	54,0	24,0	0,12	0,14

1,0 % Ru / ШАС	210	- 8,2	64,0	31,0	0,19	0,15
----------------	-----	-------	------	------	------	------

Осуществление реакций изомеризации на указанных контактах после восстановления водородом при 573 К, при мольном соотношении  $n(\text{H}_2) : n(\text{n-C}_4\text{H}_{10}) = 1:4$  при температуре 573 К и объемной скорости по бутану  $540 \text{ ч}^{-1}$  показывает при конверсии н-бутана 30%, селективность реакции по изобутану составляет 70% на 1,0 % Ru /  $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ . На остальных контактах степень конверсии н-бутана 20-25% при селективности процесса по изобутану 60-70%. Полученные результаты наводят на мысль о том, что для изомеризации н-бутана в изобутан принимают участие определенное соотношение брэнстедовских и льюсовских кислотных центров каталитической системы. На наш взгляд детальное изучение концентрации кислотных центров, определение их взаимного соотношения расширит круг данных в области целенаправленного проведения процесса каталитического алкилирования и разработки катализаторов превращения легких углеводородов.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Мановян А.К. Технология переработки природных энергоносителей. М.: Химия, Колос С, 2004. – 456 с.
- [2] Крылов О.В. Гетерогенный катализ. М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. -679 с.
- [3] Солтанов Р.И., Паукштис Е.А., Юрченко Э.Н., Дадышев Б.А., Поладов Ф.И., Касумов Ф.Б. Исследование влияния кислотных свойств цеолитов на каталитическую активность в реакции изомеризации н-бутана в изобутан. // Кинетика и катализ. 1985. т. 26. вып. 6. с. 1398 -1403.