

УДК 665.652.4: 542.973

DOI: 10.15372/KhUR20150602

## Система $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ как катализатор алкилирования изобутана бутенами

Е. Д. ФЕДОРОВА<sup>1</sup>, Е. А. БУЛУЧЕВСКИЙ<sup>1,2</sup>, А. В. ЛАВРЕНОВ<sup>1</sup>, М. О. КАЗАКОВ<sup>1</sup>, Н. Н. ЛЕОНТЬЕВА<sup>1</sup>, А. Б. АРБУЗОВ<sup>1</sup><sup>1</sup>Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения РАН,  
ул. Нефтезаводская, 54, Омск 644040 (Россия)

E-mail: jane@ihcp.ru

<sup>2</sup>Омский государственный университет им. Ф. М. Достоевского,  
проспект Мира, 55а, Омск 644077 (Россия)

### Аннотация

Изучено влияние модифицирования сульфатированного диоксида циркония добавками оксида алюминия на его текстуру, фазовый состав, кислотность и каталитические свойства в процессе алкилирования изобутана бутенами. Показано, что наилучшими каталитическими свойствами обладает образец  $\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  с содержанием оксида алюминия 20 мас. %, прокаленный при температуре 650 °С.

**Ключевые слова:** алкилирование изобутана бутенами, сульфатированный диоксид циркония, оксид алюминия

### ВВЕДЕНИЕ

Алкилат-бензин – один из наиболее востребованных сегодня типов сырья для производства товарных автомобильных бензинов [1]. Благодаря высокому содержанию триметилпентанов (ТМП), он характеризуется высоким октановым числом, низкой чувствительностью к режимам работы двигателя, не содержит непредельных и ароматических углеводородов, а также сероорганических соединений. Однако, несмотря на очевидные достоинства, доля алкилата в бензиновом фонде России в настоящее время не превышает 10 % [2]. Это обусловлено известными недостатками традиционных технологий алкилирования изобутана бутенами с использованием в качестве катализаторов серной и фтористоводородной кислот. Основные недостатки процесса на данных системах: токсичность, коррозионная активность и высокий удельный расход катализаторов, а также сложность разделения катализаторно-продуктовой смеси, необходи-

мость утилизации отходов – кислого гудрона и фторсодержащих соединений [3].

Основное направление совершенствования технологии производства алкилбензина связано с разработкой твердых кислотных катализаторов. В качестве одного из перспективных твердых катализаторов алкилирования рассматривается сульфатированный диоксид циркония (SZ) [4–6]. Сульфатированный диоксид циркония обладает суперкислотными свойствами. Это позволяет проводить процесс алкилирования в мягких условиях (40 °С и ниже), но сопряжено с протеканием побочных реакций крекинга и переноса водорода, что значительно снижает селективность процесса и стабильность катализатора. Также известно, что кислотные и каталитические свойства SZ можно регулировать введением добавок оксида алюминия [7].

Цель настоящей работы – исследование влияния химического состава системы  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  и температуры ее формирования на фазовый состав, текстурные характерис-

тики, кислотность и каталитические свойства в реакции алкилирования изобутана бутенами.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гидрат диоксида циркония получали “обратным” осаждением из раствора нитрата цирконила с концентрацией 220 г/л (в пересчете на  $ZrO_2$ ) раствором аммиака (66 г/л), конечное рН осаждения равно 10, молярное соотношение  $NH_3/ZrO_2 = 4 : 1$ . Готовый осадок подвергали старению в течение 1 ч, затем отмывали до нейтрального значения рН промывными вод. Для введения сульфат-анионов осадок обрабатывали 16 % раствором серной кислоты при массовом соотношении  $ZrO_2/H_2SO_4$ , равном 9.

Оксид алюминия в состав катализаторов вводили посредством смешения сульфатированного гидрата оксида циркония с псевдобемитом промышленного производства (ЗАО “Промышленные катализаторы”, Рязань). Номинальное содержание  $Al_2O_3$  в образцах составляло 20, 30, 50 мас. % в расчете на полученный катализатор состава  $SO_4^{2-}-ZrO_2-Al_2O_3$ . Далее смеси сушили при 120 °С, а затем прокаливали в муфельной печи при температурах 550–700 °С.

Полученным катализаторам различного химического состава присвоена номенклатура:  ${}^mSZA_k$ , где  $k$  – номинальное содержание  $Al_2O_3$  в катализаторе, мас. %;  $m$  – температура прокаливания образцов, °С (табл. 1). Для систем, в обозначении которых отсутствует показатель  $m$ , температурная обработка проводилась при 650 °С. Образец чистого ди-

оксида циркония, прокаленный при 650 °С и полученный без добавления оксида алюминия, обозначен как SZ. Чистый оксид алюминия, прокаленный при 650 °С, а также его гидроксидный предшественник обозначены символом А.

Термогравиметрический анализ гидроксидных предшественников катализаторов (после сушки при 120 °С) проводили с использованием прибора STA 449 C (Netzsch) в потоке газовой смеси состава 20 об. %  $O_2 + 80$  об. % Ar (чистота 99.999 %) в интервале температур 25–950 °С при скорости нагрева 10 °С/мин.

Удельную поверхность образцов  $S_{уд}$  определяли методом низкотемпературной (77.4 К) адсорбции азота на приборе ASAP 2020M (Micromeritics). Величина  $S_{уд}$  оценивалась методом БЭТ по изотерме адсорбции в интервале равновесных относительных значений паров азота 0.05–0.25.

Рентгенофазовый анализ проводили с помощью порошкового дифрактометра D8 Advance Bruker в  $CuK_{\alpha}$ -излучении с Ni  $\beta$ -фильтром в области углов  $2\theta = 20-75^\circ$  с шагом сканирования  $0.1^\circ$  и временем накопления 3 с в каждой точке при  $T = 298$  К.

ИК-спектры адсорбированного СО регистрировались на приборе IR Prestige-21 фирмы Shimadzu при комнатной температуре и давлении в 5 торр с разрешением  $4\text{ см}^{-1}$  и числом накопления спектров 50. Перед анализом катализаторы прессовались в таблетки без связующего материала плотностью  $20-30\text{ мг/см}^2$ , переносились в ИК-ячейку с окнами из  $CaF_2$  и тренировались при температуре 400 °С в течение 2 ч под вакуумом. Остаточное давление не превышало  $10^{-4}$  мбар.

ТАБЛИЦА 1

Химический состав и текстурные характеристики катализаторов

Образцы	Номинальный состав катализатора, мас. %			Температура прокаливания, °С	$S_{уд}$ , $m^2/g$
	$SO_4^{2-}$	$ZrO_2$	$Al_2O_3$		
SZ	10	90	0	650	110
$SZA_{20}$	8	72	20	650	155
$SZA_{30}$	7	63	30	650	172
$SZA_{50}$	5	45	50	650	188
A	0	0	100	650	209
${}^{550}SZA_{20}$	8	72	20	550	118
${}^{600}SZA_{20}$	8	72	20	600	119
${}^{700}SZA_{20}$	8	72	20	700	115

ТАБЛИЦА 2

Углеводородный состав сырья для реакции алкилирования изобутана бутенами

Компоненты	Содержание, мас. %	
	ИБФ	ББФ
Пропан	0.02	0.49
Изобутан	99.41	36.63
1-Бутилен	0.36	28.67
<i>n</i> -Бутан	0.06	8.50
2-Транс-бутен	0.09	15.17
2-Цис-бутен	0.06	10.48
C <sub>5+</sub>	0.00	0.06

Испытания катализаторов в процессе алкилирования изобутана бутенами проводились в автоклаве из нержавеющей стали вместимостью 180 мл с перемешиванием. В качестве сырья использовали изобутановую (ИБФ) и бутан-бутеновую (ББФ) фракции (табл. 2). В автоклав загружали 40 г ИБФ и 4 г катализатора с размером гранул 0.25–1.0 мм, ББФ подавали в автоклав в ходе процесса из расчета 0.20–0.22 г бутенов на 1 г катализатора в час. Все испытания проводились при температуре 40 °С, давлении 2.0 МПа и продолжительности эксперимента 1 ч. Продукты анализировали методом газожидкостной хроматографии на приборе “Хромос ГХ-1000”, оснащенный капиллярной колонкой HP Pona длиной 100 м и пламенно-ионизационным детектором. Состав продуктов определяли методом нормализации.

Степень превращения бутенов  $X$  (в %) и выход продуктов C<sub>5+</sub> (алкилата) на превращенные бутены  $Y_{C_{5+}}$  (в г/г) рассчитывали по следующим формулам:

$$X = 100[1 - W_{C_4}^{np} (M_{ИБФ} + M_{ББФ}) / (W_{C_4}^{ИБФ} M_{ИБФ} + W_{C_4}^{ББФ} M_{ББФ})] \quad (1)$$

$$Y_{C_{5+}} = W_{C_{5+}}^{np} (M_{ИБФ} + M_{ББФ}) / (W_{C_4}^{ИБФ} M_{ИБФ} + W_{C_4}^{ББФ} M_{ББФ}) \quad (2)$$

где  $W_{C_4}^{np}$ ,  $W_{C_4}^{ИБФ}$  и  $W_{C_4}^{ББФ}$  – массовая доля бутенов в продуктах, а также в исходных ИБФ и ББФ соответственно;  $M_{ИБФ}$  и  $M_{ББФ}$  – массы ИБФ и ББФ, поданных в автоклав к моменту анализа соответственно;  $W_{C_{5+}}^{np}$  – суммарная массовая доля жидких продуктов алкилирования.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены данные по удельной поверхности для образцов  $SO_4^{2-}-ZrO_2-Al_2O_3$ . Видно, что с ростом содержания оксида алюминия удельная поверхность закономерно возрастает от 110 м<sup>2</sup>/г для SZ до 188 м<sup>2</sup>/г для образца, содержащего 50 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При этом температура прокаливания существенно не влияет на текстуру образцов, и ее повышение с 550 до 700 °С для образца с 20 мас. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> приводит к снижению величины  $S_{уд}$  лишь с 118 до 115 м<sup>2</sup>/г.

На рис. 1 приведены результаты термогравиметрического анализа полученных образцов сульфатированного гидрата диоксида циркония с добавками гидроксида алюминия и без них. Для сравнения здесь же приведена кривая ДТГ псевдобемита (кривая А). Потеря массы всех образцов в области температур до 200 °С обусловлена удалением физически адсорбированной воды. Потеря массы в области температур 200–400 °С для образца SZ связана с удалением химически связанной воды и кристаллизацией образца. Сигнал на кривой ДТГ в области 667–850 °С обусловлен удалением серы в виде оксидов.

На кривой ДТГ псевдобемита (см. рис. 1) присутствуют характерные пики при 276 и 421–423 °С, обусловленные дегидратацией

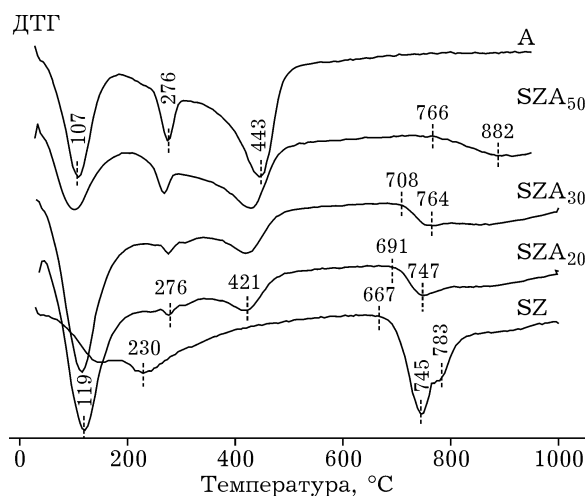


Рис. 1. Влияние содержания добавки оксида алюминия на процесс формирования системы  $SO_4^{2-}-ZrO_2-Al_2O_3$  из гидроксидных предшественников.

псевдобемита и образованием  $\gamma$ -оксида алюминия. Для образцов SZA вид дифференциальных кривых потерь массы до 550 °C в основном определяется суперпозицией пиков исходных компонентов и зависит от их соотношения в смеси. При этом введение оксида алюминия принципиально влияет на характер удаления оксидов серы из образцов. Уже при добавлении 20 мас. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  пик, соответствующий удалению  $\text{SO}_x$ , сильно размывается, достигая предельной температуры проведения анализа (950 °C). При дальнейшем повышении содержания оксида алюминия он смещается в область более высоких температур (от 667 до 776 °C). Исходя из этого мож-

но заключить, что введение в катализатор оксида алюминия позволяет уменьшить потери серы при прокаливании благодаря прочному связыванию сульфат-анионов с поверхностью оксида алюминия.

Согласно данным рентгенофазового анализа, на дифрактограмме образца SZ с температурой прокаливания 650 °C (рис. 2, а) идентифицируется только фаза тетрагонального  $\text{ZrO}_2$ . Для образцов  $\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , наряду с пиками тетрагонального  $\text{ZrO}_2$ , проявляются типичные для фазы  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  рефлексии, интенсивность которых возрастает с повышением содержания оксида алюминия в составе катализаторов. Температура прокаливании

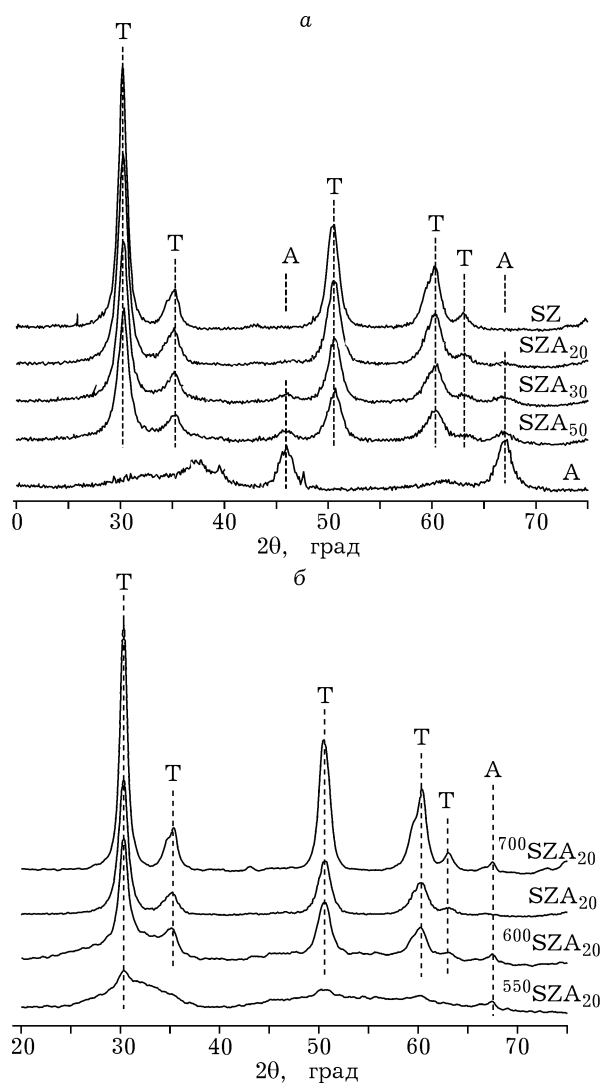


Рис. 2. Влияние содержания добавки оксида алюминия (а) и температуры прокаливания (б) систем  $\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  на их фазовый состав. Т – тетрагональная фаза  $\text{ZrO}_2$ , А – фаза  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

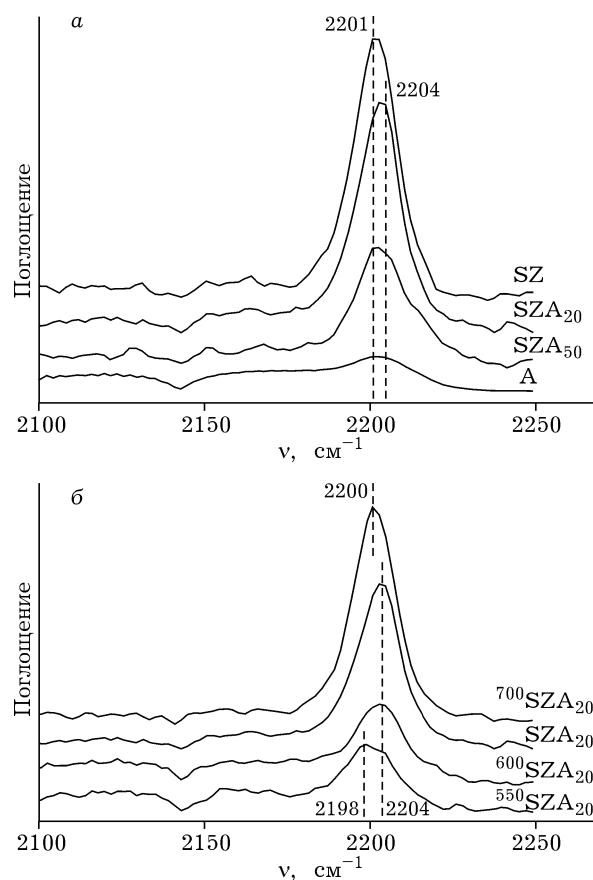


Рис. 3. ИК-спектры адсорбированного СО образцов  $\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  с различным содержанием оксида алюминия (а) и прокаленных при различных температурах (б).

оказывает существенное влияние на формирование фазы тетрагонального  $ZrO_2$  (см. рис. 2, б). Судя по характерным гало на дифрактограммах, при  $550^\circ C$  формируются плохо окристаллизованные образцы, содержащие наряду с тетрагональным  $ZrO_2$  большое количество рентгеноаморфной фазы. Сужение рефлексов на дифрактограммах (см. рис. 2, б) и возрастание их интенсивности с ростом температуры прокаливания указывает на повышение доли кристаллической фазы и увеличение размеров кристаллитов.

Изучение кислотных свойств образцов  $SO_4^{2-}/ZrO_2-Al_2O_3$  методом ИК-спектроскопии адсорбированного СО показало наличие на поверхности катализаторов ЛКЦ (люисовских кислотных центров) средней силы (п. п. адсор-

бированного СО в пределах  $2201-2204\text{ см}^{-1}$ ). Увеличение содержания  $Al_2O_3$  в образцах приводит к снижению количества кислотных центров, о чем свидетельствует снижение интенсивности данных полос поглощения (рис. 3, а). Скорее всего, это связано с более низкой собственной кислотностью оксида алюминия (см. рис. 3, а, кривая А). С ростом температуры прокаливания интенсивность полос поглощения для образца  $SZA_{20}$  возрастает, что указывает на увеличение количества кислотных центров (см. рис. 3, б).

Испытания серии образцов с различным содержанием оксида алюминия показали (рис. 4), что полное превращение бутенов наблюдается лишь при содержании  $Al_2O_3$  20 мас. % и менее. Так, в случае SZ выход продуктов  $C_{5+}$  на превращенные бутены  $Y_{C_{5+}} > 2$ ,

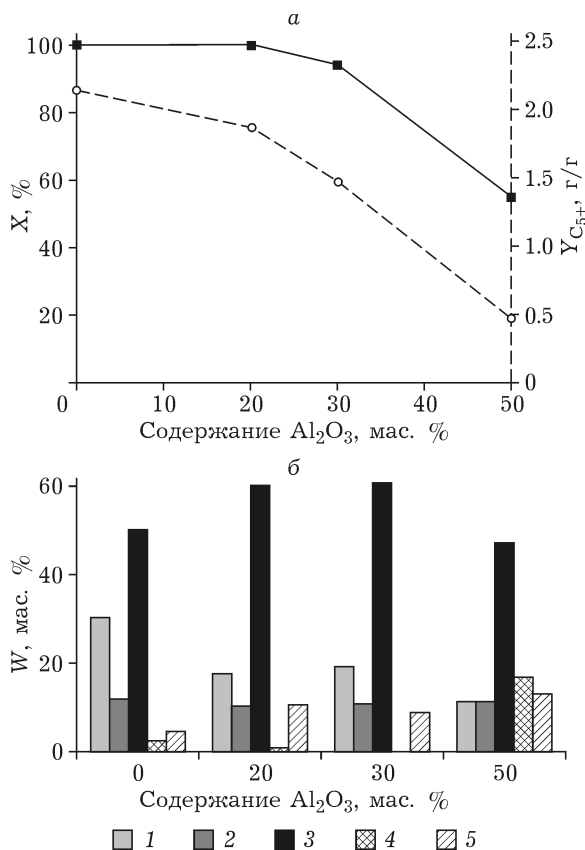


Рис. 4. Влияние содержания добавки оксида алюминия в системе  $SO_4^{2-}-ZrO_2-Al_2O_3$  на показатели процесса алкилирования: а - степень превращения бутенов X и выход углеводородов  $C_{5+}$   $Y_{C_{5+}}$ ; б - состав жидких продуктов W. 1 -  $C_5-C_7$ , 2 - ДМГ, 3 - ТМП, 4 - другие  $C_8$ , 5 -  $C_{9+}$ .

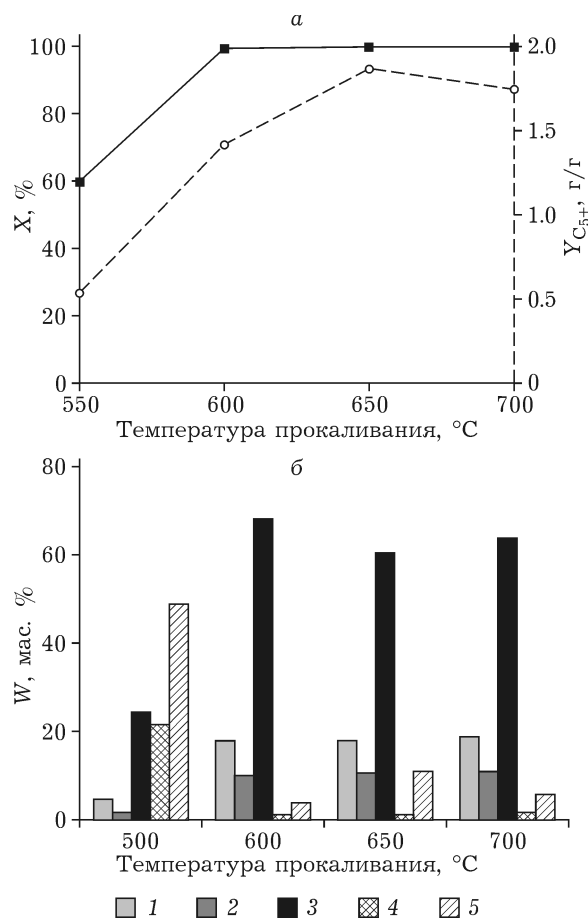


Рис. 5. Влияние температуры прокаливания системы  $SO_4^{2-}-ZrO_2-Al_2O_3$  на показатели процесса алкилирования: а - степень превращения бутенов X и выход углеводородов  $C_{5+}$  ( $Y_{C_{5+}}$ ); б - состав жидких продуктов W. 1 -  $C_5-C_7$ , 2 - ДМГ, 3 - ТМП, 4 - другие  $C_8$ , 5 -  $C_{9+}$ .

что характерно для катализаторов, обладающих высокой кислотностью поверхности. Высокий выход обусловлен тем, что в системе, наряду с алкилированием изобутана бутенами, протекает реакция самоалкилирования изобутана. При этом состав продуктов алкилирования на образце SZ отличается невысоким содержанием целевых триметилпентанов (не более 50 мас. %) и значительной (почти 30 мас. %) долей углеводородов  $C_5-C_7$ , что указывает на высокую активность данного катализатора в реакциях крекинга. Образец SZA<sub>20</sub>, который, по данным ИКС адсорбированного CO, обладает меньшей по сравнению с SZ кислотностью (см. рис. 3, а), обеспечивает выход углеводородов  $C_{5+}$  на превращенные бутены на уровне 1.9. При этом содержание ТМП в продуктах алкилирования на катализаторе SZA<sub>20</sub> превышает 60 мас. %, а доля продуктов крекинга меньше 20 мас. %. Дальнейшее повышение содержания Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и соответствующее ему уменьшение кислотности поверхности образцов приводит к значительному снижению активности катализаторов. Так, системы SZA<sub>30</sub> и SZA<sub>50</sub> уже не обеспечивают полного превращения бутенов ( $X = 95$  и  $56$  % соответственно), а низкий выход алкилата на них указывает на принципиально иной характер реакций, протекающих в системе. И если для SZA<sub>30</sub>, который обеспечивает выход  $C_{5+}$  на уровне 1.5, можно говорить о протекании, наряду с алкилированием, реакций олигомеризации бутенов, то на SZA<sub>50</sub>, судя по выходу алкилата (~0.5) и составу продуктов, в реакциях превращения бутенов преобладают олигомеризация и сопряженная олигомеризация. Таким образом, оптимальной кислотностью для процесса алкилирования характеризуется образец с содержанием Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 20 мас. %. Он обеспечивает высокий выход алкилата и максимальное содержание в нем целевых продуктов – ТМП.

Исследование влияния температуры прокаливания на каталитические свойства образцов SZA<sub>20</sub> показало (рис. 5), что для достижения полного превращения бутенов образ-

цы необходимо прокалывать при температуре от 600 °С и выше. Так, образцы, прокаленные при 600–700 °С, обеспечивают близкое содержание ТМП в жидких продуктах алкилирования ( $C_{5+}$ ), однако максимальный выход последних составляет 1.9 г/г и достигается на образце, прокаленном при 650 °С.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что введение добавок оксида алюминия в SZ позволяет значительно изменять его текстуру и кислотные свойства, а также препятствует уносу серы. Лучшие свойства систем SZA в качестве катализаторов алкилирования изобутана бутенами обеспечиваются при введении Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в количестве 20 мас. %. Модификатор в таких количествах практически не снижает активности катализатора, но обеспечивает более высокий выход триметилпентанов и уменьшает интенсивность протекания побочных реакций крекинга.

Установлено, что с повышением температуры прокаливания возрастает степень кристалличности и кислотность образцов сульфатированного диоксида циркония с добавкой оксида алюминия. Показано, что оптимальная температура прокаливания для катализатора алкилирования равна 650 °С.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Хаджиев С. Н., Капустин В. М., Максимов А. Л., Чернышева Е. А., Кадиев Х. М., Герзелиев И. М., Колесниченко Н. В. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2014. № 9. С. 3–10.
- 2 Хаджиев С. Н., Герзелиев И. М. // Хим. журн. 2010. № 3. С. 50–53.
- 3 Касимов А. А., Пириева Х. Б., Азизов А. Г., Гаджизаде С. М., Джамалова С. А., Зейналова С. Х. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2014. № 3. С. 7–12.
- 4 Weitkamp J., Traa Y. // Handbook of Heterogeneous Catalysis. 1997. Vol. 4, No. 9. P. 2039–2065.
- 5 Feller A., Zuazo I., Guzman A., Barth J.O., Lercher J. A. // J. Catal. 2003. Vol. 216, No. 1–2. P. 313–323.
- 6 Wanga Z., Shuia H., Zhua Y., Gaob J. // Fuel. 2009. Vol. 88, No. 5. P. 885–889.
- 7 Zalewski D. J., Alerasool S., Doolin P. K. // Catal. Today. 1999. Vol. 53. P. 419–432.