

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ КОНВЕРСИИ ИЗОБУТЕНА НА ЦЕОЛИТНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ МЕТОДОМ ПЛАНИРОВАНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Азербайджанская Государственная Нефтяная Академия, г. Баку

Изучено превращение изобутена на Н-форме высококремнеземного цеолитного катализатора (НВЦК) в температурном интервале 150–450°C. С использованием метода планирования эксперимента разработана математическая модель указанного процесса, учитывающая влияние температуры и объемной скорости на выходы жидких и газообразных продуктов реакции. Результаты хроматографических и ИК-спектроскопических анализов показали, что жидкие продукты реакции в процессе превращения изобутена при 150–250°C состоят, в основном, из алифатических, а при 350–450°C состоят из ароматических углеводородов. При этом жидкие продукты состоят из толуола и ксилолов. Кроме того, установлено, что активность катализатора наблюдается только после накопления на поверхность катализатора 6–8% продуктов уплотнения от начала процесса. Следует отметить, что накопленные продукты уплотнения на поверхность катализатора долгое время отрицательно не влияет на активность катализатора. На основании полученной математической модели проведена оптимизация процесса и определены его оптимальные параметры. Математические модели адекватно описывают рассматриваемый процесс. На основе этих моделей рассмотрена задача оптимизации. Она решена путем компьютерного моделирования с использованием метода «прямого восхождения».

**Ключевые слова:** цеолит, изобутен, катализ, кокс, регрессионная модель, оптимизация.

### Введение

В связи с интенсивным ростом добычи нефти и ее переработки на нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятиях происходит образование большого количества углеводородных газов. Среди этих газообразных углеводородов доля олефинов составляет ~40%. Учитывая, что значительная часть этих газов не находит применение и попросту сжигается, то целесообразно их превращение в более ценные соединения, которые могут быть использованы в качестве дополнительного сырья для органического синтеза, либо как компоненты моторных топлив. Такое превращение вполне осуществимо в присутствии эффективных цеолитсодержащих катализаторов.

Кроме того, следует отметить, что несмотря на большое число исследований, посвященных олигомеризации и ароматизации низкомолекулярных углеводородов и, в частности, олефинов, среди них весьма редко встречаются работы по созданию математических моделей этих процессов и определению на их основе оптимальных технологических параметров [1,2]. Разработка таких моделей может способствовать эффективному использованию результатов этих

исследований.

### Обсуждение полученных результатов

В представленной статье приведены результаты превращения изобутена в присутствии Н-формы высококремнеземного цеолита (НВЦК;  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=60$ ;  $\text{Na}_2\text{O}<0,1\%$ ) в широком интервале температур (150–450°C) и при различных объемных скоростях.

Процесс превращения изобутилена проводили на лабораторной проточной установке с реактором, в который был помещено 2 см<sup>3</sup> катализатора. Используемый изобутен был получен дегидратацией трет-бутилового спирта в присутствии  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  при 350°C. Полученные продукты были проанализированы на хроматографе ЛХМ-8МД и спектрометре ФТ-2.

В ходе проведенных исследований было установлено, что началу превращения изобутена в присутствии НВЦК соответствует температура 180°C. При этом образующиеся жидкие продукты реакции состоят из димеров и тримеров изобутена. Результаты хроматографических и ИК-спектроскопических анализов показали, что жидкие продукты реакции в процессе превращения изобутена при 150–250°C состоят, в основном, из алифатических, а при 350–450°C

состоят из ароматических углеводородов. При этом жидкие продукты состоят из толуола и ксилола. Кроме того, установлено, что активность катализатора наблюдается только после накопления на поверхность катализатора 6–8% продуктов уплотнения от начала процесса. Следует отметить, что накопленные продукты уплотнения на поверхность катализатора долгое время отрицательно не влияет на активность катализатора. Образование газовых продуктов наблюдалось при температурах свыше 250°C. При этой температуре газовая фаза состоит из углеводородов C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> и C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>. После повышения температуры процесса до 300°C в газовых продуктах реакции было отмечено присутствие изо-бутана, бутена-1, цис- и транс- бутена-2 и незначительное количество углеводородов, содержащих пять атомов углерода.

В представленной исследовательской работе целевыми являются жидкие продукты.

Как отмечено выше, выход жидких продуктов реакции наблюдался при 180°C и составлял 40%. Максимальный выход жидких продуктов при 300°C и объемной скорости 300 ч<sup>-1</sup> достигал 67,5%. При 300°C в этом процессе образуются ароматические углеводороды. При этом содержание бензола в жидких продуктах составляло 5,9%. В этом процессе при 400°C образуются толуол и ксилолы. При температурах 400–450°C толуол и ксилолы являются основной частью жидких продуктов реакции [3].

Базируясь на результатах исследований процесса превращения изобутена на цеолитном катализаторе, методом планирования эксперимента проведена оптимизация процесса и определены выходные параметры процесса с использованием подхода, изложенного в работе [4,5].

Подобные работы также были сделаны для процесса превращения этилена на цеолином катализаторе [6].

Основные выходные параметры процесса превращения изобутена следующие:

$Y_{1max}$  – выход толуола;  
 $Y_{2max}$  – выход ксилолов.

Факторы, влияющие на выход процесса;  $x_1$  – температура, °C;  $x_2$  – объемная скорость, с<sup>-1</sup>.

На основе исследований, выполненных на проточной лабораторной установке, составлена матрица планирования, которая отражена в таблице.

На основе методов математического планирования эксперимента [3] для процесса превращения изобутена на цеолитном катализаторе, получена математическая модель в виде регрессионных уравнений:

$$y_1 = 22,4 + 0,0048x_1 + 0,0052x_2 + 2,6 \cdot 10^{-5} \cdot x_1 \cdot x_2; \quad (1)$$

$$y_2 = 12,81 + 0,0032x_1 + 0,0044x_2 + 1,2 \cdot 10^{-5} \cdot x_1 \cdot x_2; \quad (2)$$

Адекватность математической модели (1) и (2) определяется по критерию Фишера.

$$F_p = \frac{S_{ост}^2}{S_{воспр.}^2} = \frac{1,34}{0,26} = 5,15,$$

где  $S_{ост}$  – погрешность эксперимента;  $S_{воспр.}$  – дисперсия адекватности.

$$F_p = \frac{S_{ост}^2}{S_{воспр.}^2} < F_T(f_1; f_2); \quad (3)$$

$$f_1 = n_0 - 1 = 4 - 1 = 3;$$

$$f_2 = N - n_0 = 12 - 4 - 1 = 7,$$

где  $f_1$  и  $f_2$  – число степеней свободы рассматри-

**Матрица планирования**

Температура, °C		Объемная скорость W, с <sup>-1</sup>		Выходы, V × 10 <sup>-7</sup> , м <sup>3</sup>	
$x_1$ (кодированная)	$x_1$ (натуральная)	$x_2$ (кодированная)	$x_2$ (натуральная)	толуол	ксилол
+1	450	+1	1000	27,9	17,0
-1	300	+1	1000	2,2	–
+1	450	-1	300	30,0	19,0
-1	300	-1	300	3,0	–
+α	630	0	650	–	–
-α	270	0	650	–	–
0	365	+α	1400	15,0	16,0
0	365	-α	600	20,0	18,0
0	365	0	650	18,6	21,2
0	365	0	650	18,5	21,6
0	365	0	650	18,7	21,4
0	365	0	650	18,2	21,5

Примечание: ±α – координаты звездных точек.

ваемого процесса.

Табличное значение критерия Фишера  $F_T(3,7)=8,5$ .

При погрешности 1% по формуле (3) получим:

$$F_p = \frac{1,34}{0,26} < F_T(3,7);$$

$$5,15 < 8,5.$$

Таким образом, можно считать, что математические модели (1) и (2) адекватно описывают рассматриваемый процесс. На основе этих моделей рассмотрена задача оптимизации. Она решена с использованием метода «прямого восхождения». Программа оптимизации написана на алгоритмическом языке «Бейсик» и реализована на компьютере IBM PC.

В результате оптимизации получены следующие оптимальные параметры:

$$\begin{aligned} \text{если } u_{1\max} &= 29,8296, \text{ то } x_{1\text{оп}} = 442^{\circ}\text{C}; \\ & x_{2\text{оп}} = 318 \text{ c}^{-1}; \\ \text{если } u_{2\max} &= 19,4392, \text{ то } x_{1\text{оп}} = 406^{\circ}\text{C}; \\ & x_{2\text{оп}} = 575 \text{ c}^{-1}. \end{aligned}$$

### Выводы

Полученные данные могут быть использованы при оптимизации процессов олигомеризации и ароматизации побочных бутан-бутиленовой и изобутан-изобутиленовой фракций, основная часть которых состоит из ненасыщенных углеводородов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Миначев Х.М., Дергачев А.А. Превращения низкомолекулярных углеводородов на цеолитах // Итоги науки и техники. Кинетика и катализ. – 1990. – Т.23. – С.3-42.
2. Дергачев А.А. Превращения низкомолекулярных углеводородов и алкил-бензолов состава  $C_8$  на высококремнеземных цеолитах различной структуры: Автореф. дис...докт.хим.наук. – Москва. – 1995. – 59 с.
3. Продукты уплотнения и их роль в процессе конверсии изобутена на высококремнеземном цеолитном катализаторе / Гашимов Ф.А., Кожаров А.И., Ахмедова И.Дж., Талыбова З.А., Мирзай Дж.И. // Химическая промышленность. – 2012. – № 2. – С.100-104.
4. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Оптимизация эксперимента в химии и технологии. – М.: Высшая школа, 1978. – 319 с.
5. Сухарев А.Г., Тимахов А.В., Федоров В.В. Курс методов оптимизации: Учебное пособие. – М.: Физматлит, 2005.

– 368 с.

6. Планирование эксперимента процесса каталитического превращения этилена на высококремнеземном цеолите / Мирзай Дж.И., Ибрагимов Ч.Ш., Гашимов Ф.А. и др. // Вопр. химии и хим. технологии. – 2008. – № 3. – С.37-39.

Поступила в редакцию 29.09.2015

### INVESTIGATION ON CATALYTIC CONVERSION OF ISOBUTENE ON ZEOLITE CATALYST BY THE METHOD OF EXPERIMENTAL DESIGN

J.I. Mirzai, F.A. Hashimov, I.J. Ahmedova, F.B. Yusubov  
Azerbaijan State Oil Academy, Baku, Azerbaijan

The catalytic conversion of isobutene of high silicon zeolite catalyst in the H-form is studied in a temperature range of 150 to 450°C. A mathematical model for this process is developed by means of the experimental design method. The model considers the influence of temperature and volume velocity on the outputs of liquid and gaseous products of reactions. The results of chromatography and infrared spectroscopic analysis show that the liquid reaction products in the course of the conversion of isobutene at 150 to 250°C mainly include aliphatic hydrocarbons whereas at the temperature of 350 to 450°C they consist of aromatic hydrocarbons. Thus, liquid products include toluene and xylenes. Furthermore, it is stated that the catalyst activity is observed only after the accumulation of 6 to 8% condensation products on the surface of catalyst. It should be noted that the accumulated condensation products on the catalyst surface do not negatively affect the catalyst activity for a long time. Based on the developed mathematical model we performed the process optimization by computer simulation; a set of optimal parameters were determined.

**Keywords:** zeolite; isobutene; catalysis; coke; regression model; optimization.

### REFERENCES

1. Minachev K.M., Dergachov A.A., *Prevrashcheniya nizkomolekulyarnykh uglevodorodov na tseolitakh* [Transformation of low molecular weight hydrocarbons on zeolites]. In: *Itogi nauki i tekhniki. Kinetika i kataliz* [Results of science and technology. Kinetics and catalysis]. VINITI Publishers, Moscow, 1990, vol. 23, pp. 3-42. (in Russian).
2. Dergachev A.A., *Transformation of low molecular weight hydrocarbons and alkyl benzenes in the composition of the C8 high-silica zeolites with different structures*: Thesis for the degree of Doctor of Chemical Sciences, Moscow, 1995.
3. Hashimov F.A., Kozhara A.I., Akhmedov I.J., Talibov Z.A., Mirzai Dzh.I. Seal products and their role in the process of conversion of isobutene to high-silica H-form zeolite catalyst. *Khimicheskaya Promyshlennost (St. Petersburg, Russian Federation)*, 2012, no. 2, pp. 100-104.
4. Ahnazarova S.L., Gafarov V.V., *Optimizatsiya eksperimenta v khimii i tekhnologii* [Optimization experiments in chemistry and technology]. Vysshaya Shkola, Moscow, 1978. 319 p. (in Russian).
5. Suharev A.G., Timah A.V., Fedorov V.V., *Kurs metodov optimizatsii* [The course of optimization techniques]. FIZMATLIT Publishers, Moscow, 2005. 368 p. (in Russian).
6. Mirzai J.I., Ibragimov I.A., Hashimov F.A. Experimental design of process for the catalytic conversion of ethylene on high-silica zeolite. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2008, vol. 3, pp. 37-39.