

sposobom [The production of titania pigment by sulphate method]. ATZT «Arsenal-Press» Publishers, Sumy, 2002. 204 p. (in Russian).

4. Chernet T. Applied mineralogical studies an Australian sand ilmenite concentrate with special reference to its behavior in the sulfate process. *Mineral Engineering*, 1999, vol. 12, pp. 485-495.

5. Kalashnikov Yu.V., Nikolenko N.V., Kachalova A.S., Dubenko A.V., Abramova A.N. Vliyanie mekhanicheskoi aktivatsii ilmenita Malyshevskogo mestorozhdeniya na ego fazovyi sostav i skorost' sulfatizatsii [The influence of mechanical activation of ilmenite from Malyshevskoe deposit on its phase composition and the rate of sulphatization process]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2015, vol. 5, pp. 57-69. (in Russian).

6. Han K.N., Rubcumintara T., Fuerstenau C. Leaching behavior of ilmenite with sulfuric acid. *Metallurgical Transactions B*, 1987, vol. 18, pp. 325-330.

7. Lasheen T.A. Sulfate digestion process for high purity TiO₂ from titania slag. *Frontiers of Chemical Engineering in China*, 2009, vol. 3, no. 2, pp. 155-160.

8. Xiong X., Wang Z., Wu F., Li X., Guo H. Preparation of TiO₂ from ilmenite using sulfuric acid decomposition of the titania residue combined with separation of Fe³⁺ with EDTA during hydrolysis. *Advanced Powder Technology*, 2013, vol. 24, pp. 60-67.

9. Young T.F., Blatz L.A. The variation of the properties of electrolytic solutions with degrees of dissociation. *Chemical Reviews*, 1949, vol. 44, pp. 93-115.

10. Walrafen G.E., Yang W.-H., Chu Y.C., Hokmabadi M.S. Structures of concentrated sulfuric acid determined from density, conductivity, viscosity, and Raman spectroscopic data. *Journal of Solution Chemistry*, 2000, vol. 29, no. 10, pp. 905-936.

11. Koch W., Holthausen M.C., *A chemist's guide to density functional theory*. Wiley-VCH Verlag GmbH., Weinheim, 2001. 300 p.

12. Schuchardt K.L., Didier B.T., Elsethagen T. Basis set exchange: a community database for computational sciences. *Journal of Chemical Information and Modeling*, 2007, vol. 47, no. 3, pp. 1045-1052.

УДК 66.097.3:546.74

З.Ч. Салаева, Р.М. Мустафаева, Х.Г. Исаев, Г.А. Мамедалиев

КАТАЛИЗАТОР НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ НОСИТЕЛЕЙ ДЛЯ ГИДРОГЕНИЗАЦИОННОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА

Акционерное общество «Научно-исследовательский и производственный центр Олефин», г. Баку, Азербайджан

В статье приведены результаты научно-исследовательских работ по разработке многофункционального катализатора на основе природных глин. Подробно описана методика приготовления катализаторов: путем растирания активированных глин в порошок, добавления связующего материала (сырой глины), замешивания смеси глин с растворами солей активных компонентов и термической обработки катализаторов, условия которых описаны в статье. С целью выбора оптимальных концентраций активных компонентов, катализаторы на основе природных глин с различным содержанием железа и молибдена испытаны в условиях гидрогенизационной переработки ароматических концентратов жидких продуктов пиролиза. Катализатор на основе активированной глины Ханларского месторождения – ханларит и сырой глины Даш-Салахлинского месторождения (Азербайджан) испытан в длительном эксперименте в течение 200 часов работы, в условиях гидрогенизационной переработки технической бензол-толуол-ксилольной (БТК) фракции пироконденсата. Катализатор проявляет высокую каталитическую активность и стабильность, а после окислительной регенерации восстанавливает первоначальную активность. Составы используемых глин приведены в статье. Показана возможность использования разработанного катализатора в термокаталитическом варианте гидрогенизационной переработки жидких продуктов пиролиза для промышленного производства бензола. С целью выбора оптимальных условий термокаталитического варианта гидрогенизационной переработки жидких продуктов пиролиза, изучено влияние основных параметров на процесс. В статье приведена технологическая схема процесса термокаталитической гидропереработки ароматических концентратов с целью получения бензола.

Ключевые слова: жидкие продукты пиролиза, катализатор гидродеалкилирования, бензол, термокаталитический процесс.

Введение

Бензол является одним из важнейших видов сырья в процессах нефтехимии. На его основе вырабатываются такие полупродукты, как пластмассы, синтетический каучук, синтетические смолы, стирол, фенол, циклогексан, малеиновый ангидрид и т.д. Как известно, основное количество бензола (70–75%) потребляется в производстве стирола, фенола и циклогексана. Потребность в бензоле неустанно растет, что требует постоянного совершенствования существующих процессов его получения. В мировой практике, наряду с процессами каталитического риформинга бензиновых фракций и коксохимии, где вырабатывается определенное количество бензола, широкое распространение получили процессы гидрогенизационной переработки жидких продуктов пиролиза (ЖПП). В мире создаются крупные комплексы мощностью по этилену 300–600 тыс.т/год на базе пиролиза легкого углеводородного сырья, а также увеличиваются тенденции привлечения в процесс пиролиза более тяжелого нефтяного сырья (керосин, газойль и т.д.), что приводит к заметному увеличению выхода жидких продуктов, количество которых достигает 35–40 мас.% на сырье пиролиза. Как известно, в комплексных схемах важное место занимает бензол-толуол-ксилольная (БТК) фракция жидких продуктов пиролиза, с пределами кипения до 200–220°C, содержащая 35–40% бензола, 25–30% толуола 10–20% ароматических углеводородов C₈ (ксилолов, этилбензола, стирола) и 5–15% неароматических углеводородов. Содержание органической серы в БТК фракции пирококденсата колеблется от 0,01–0,10 вес.%.

На основе фундаментальных исследований ученых Научно-исследовательского и Производственного Центра «Олефин» были предложены термический, каталитический и термокаталитический варианты процесса производства бензола из ЖПП.

В каталитическом и термокаталитическом процессах был использован разработанный многофункциональный алюмохромовый катализатор (на основе носителя Al₂O₃ и ряд активных компонентов), который был рекомендован для внедрения [1–2]. Однако, усовершенствование существующих технологий и создание новых, более эффективных технологий и катализаторов для комплексной переработки жидких продуктов пиролиза, постоянно привлекает внимание ученых мира.

В отличие от применяемых традиционных каталитических систем для гидрогенизационной переработки ЖПП, создание новых катализаторов на основе цеолитов и природных носителей является перспективным как с экономической,

так и с экологической точки зрения [3–8].

Многофункциональной активностью, обеспечивающей возможность их применения в каталитическом и термокаталитическом процессах, обладают катализаторы, полученные нами на основе природных носителей (бентонитовые глины и клиноптилолита) с использованием железа и молибдена в качестве активных компонентов. Катализаторы, полученные на основе активированных бентонитовых глин двух месторождений Даш-Салахлинское (Азербайджан) и Черкасское (Украина), имели практически одинаковую активность и селективность по целевым реакциям гидрогенизационной переработки жидких продуктов пиролиза с целью получения бензола. Результаты приведены в статье [9].

Экспериментальная часть

Из числа этих катализаторов для промышленного использования нами рекомендован также катализатор, приготовленный на основе активированной глины Ханларского месторождения (Азербайджан) – «Ханларит». Для приготовления данного катализатора к активированной порошкообразной глине подмешивается сырая измельченная глина (Даш-Салахлинское месторождения, Азербайджан). Смесь глин замешивается с растворами солей активных компонентов. Полученная пастообразная катализаторная масса формируется в виде гранулы с размерами примерно 3×4 мм. Затем гранулы при температуре 150–200°C в течение примерно 20 ч подвергаются сушке, затем в течение 10 ч при температуре 500–550°C – прокалке. Активацию готового катализатора в токе водорода можно проводить непосредственно в рабочих условиях в реакторе установки получения бензола.

Для приготовления катализаторов, считалось целесообразным предварительно растереть активированную глину в порошок и после добавления связывающего материала (сырой глины) смесь глин замесить с растворами солей активных компонентов. Такая методика приготовления катализатора дает возможность более глубокого и равномерного распределения активных компонентов на поверхности катализатора, а с другой стороны при формовке, сушке и прокалке создается значительное количество сравнительно крупных транспортных пор, которые могут являться эффективным переносчиком для активных компонентов в более глубокие слои зерна катализатора.

Дифрактометрическими и электронномикроскопическими методами анализа было установлено, что Даш-Салахлинская глина более чем на 70% состоит из монтмориллолита. Сопутствующими минералами-примесями являются – кристоболит, полевые шпаты, сананит, кварц,

гидрослюда, кальцит и др. [10].

В табл. 1 приведены составы, используемых нами активированной глины «Ханларит» и сырой Даш-Салахлинской глины (месторождений Азербайджана), мас.%.
Таблица 1
Составы активированной глины

Компоненты	Сырая Даш-Салахлинская глина	Активированная глина «Ханларит»
SiO ₂	49,12	–
Al ₂ O ₃	18,16	66,0
Fe ₂ O ₃	3,16	16,16
CaO	2,30	4,30
MgO	3,48	2,22
SO ₃	2,47	4,20
TiO ₂	0,28	–
Na ₂ O	0,74	–
K ₂ O	1,82	–

В качестве сырья при испытании катализаторов использовали искусственно-модельную смесь, имитирующую по составу БТК фракцию пироконденсата-толуол+н-октан (80:20)+0,05 тиофена. Анализы исходных реагентов и полученных продуктов проводились хроматографическим и физико-химическим методами. Гидродеалкилирующая способность катализаторов оценивалась по содержанию в катализате бензола, т.е. по конверсии толуола, а гидрокрекирующая и гидрообессеривающая – по степени превращения н-октана и тиофена, соответственно.

Исследование активности катализаторов в условиях гидрогенизационной переработки проводились на лабораторной и пилотной установках проточного типа со стационарным слоем катализатора 10 см³ и 100 см³ соответственно, в среде водорода.

Катализатор, приготовленный на основе активированной глины Ханларского месторож-

дения «Ханларит» и сырой глины Даш-Салахлинского месторождения (Азербайджан) с различным содержанием активных компонентов, были испытаны в условиях гидрогенизационной переработки с целью выбора оптимального содержания активных компонентов железа и молибдена.

По результатам был выбран катализатор с содержанием активных компонентов Fe – 5 и Мо – 1,5 мас.% Проведение длительных испытаний на стабильную активность показало удовлетворительные результаты. Было установлено, что в длительном эксперименте в течение 200 ч в условиях гидрогенизационной переработки технической БТК фракции катализатор проявляет стабильность, а после окислительной регенерации восстанавливает первоначальную активность.

Результаты и их обсуждение

На основе анализа имеющихся в литературе сведений и собственных исследований было установлено, что в условиях получения бензола высокотемпературной, как термической, так и каталитической гидрогенизационной переработкой ароматических компонентов гидрокрекинг неароматических компонентов сырья протекает со значительно большей скоростью по сравнению с гидродеалкилированием алкилбензолов.

При термической гидропереработке неароматические компоненты сырья оказывают иницирующее действие на гидродеалкилирование алкилбензолов и заметно ускоряют их, а при каталитической переработке неароматические компоненты, наоборот несколько подавляют реакции гидродеалкилирования, протекающие на поверхности катализатора.

Поэтому, проведение процесса получения бензола из ароматических концентратов, содержащих неароматические компоненты в термокаталитическом варианте, т.е. последовательно в термическом, а затем в каталитическом реакторах было обосновано и целесообразно.

Предварительно на опытной установке с

Таблица 2
Результаты испытания активности катализаторов на основе активированной и сырой глины. Условия: T=600°C, P=4,0 МПа, объемная скорость подачи сырья – 1,0 час⁻¹, мольн. соотн. H₂:сырье=5:1. Сырье – модельная смесь толуол-н-октан-тиофен

Состав носителя, мас.%	Состав и концентрация активных компонентов, мас.% катализатора	Конверсия, %			Выход бензола на превращенный толуол, мол.%
		толуола	Н-октана	тиофена	
«Ханларит»–80+сырая глина–20	Fe – 1	48,9	96,5	96,7	97,8
«Ханларит»–80+сырая глина–20	Fe – 3	51,0	98,2	97,0	98,0
«Ханларит»–80+сырая глина–20	Fe – 1 Мо – 0,5	51,6	98,5	97,3	97,3
«Ханларит»–80+сырая глина–20	Fe – 5 Мо – 0,5	54,7	98,7	98,1	97,0
«Ханларит»–80+сырая глина–20	Fe – 5 Мо – 1,5	54,0	98,7	98,7	98,1
«Ханларит»–20+сырая глина–80	Fe – 1 Мо – 0,5	49,5	98,5	96,2	97,6

Таблица 3

Условия и результаты некоторых опытов по термодаталитической гидрогенизационной переработке смеси пиробензола+бензина (70:30) на опытной установке. (P – 4,0 МПа, объемная скорость жидкого сырья – 0,5 и 1,0 час – 1, соответственно для термического и каталитического реакторов, мольн. соотнош. H₂:сырье – 4:1)

№ опыта	1		2		3		4	
	Реактор							
Состав гидрогенизата, мас.%	термический	каталитический	термический	каталитический	термический	каталитический	термический	каталитический
	Температура, °С							
	530	580	620	600	635	625	650	640
Неароматические углеводороды – C ₅ –C ₉	1,5	8,3	0,7	Следы	0,3	–	Следы	–
Бензол	39,9	58,6	64,4	75,6	68,0	81,7	95,5	97,8
Толуол	32,4	25,6	24,1	18,4	26,0	14,6	4,0	1,8
Σ ксилолов	12,5	7,5	8,0	5,6	3,4	2,3	0,2	–
Этилбензол	0,1	–	3,5	0,4	2,3	1,4	0,3	0,4
Σ C ₉ ароматический	следы	–	–	–	–	–	–	–

Примечания: 1. Концентрация в исходном водородсодержащем газе составляет 90 об.%; 2. Жидкие гидрогенизаты содержали также 0,5–1,8% конденсированных ароматических углеводородов (дифенил, нафталин и др.).

двумя последовательными реакторами термическим и каталитическим, было изучено влияние основных параметров – температуры, общего давления, времени контакта и соотношения H₂:сырье на степень гидродеалкилирования и гидрокрекинга неароматических углеводородов. Сырье смесь пиробензол+бензин следующего состава, мас.%, неароматические углеводороды – 31,8, бензола – 27,8, толуола – 26,1, н-октан – 0,5, Σ ароматических C₈ – 10,6, Σ ароматических C₉ – 3,7.

Увеличение температуры выше 620–625°С ограничивается тем, что при этом интенсифицируются реакции образования побочных тяжелых продуктов, которые отрицательно влияют на стабильную активность катализатора. Уменьшение объемной скорости подачи сырья (W) ниже 0,5 ч⁻¹ способствует уменьшению рециркулятов, однако, при этом возрастает объем реакторов и расход катализатора, что отрицательно отражается на технико-экономических показателях процесса. Увеличение объемной скорости подачи сырья от 0,4 до 0,55 ч⁻¹ позволяет заметно повысить производительность реакторов по сырью (примерно в 1,4 раза) и соответственно уменьшить расход катализатора. Повышение давления от 4,0 до 6,0 МПа приводит к увеличению времени контакта в 1,5 раза, что способствует более глубокой конверсии сырья. Увеличение же молярного соотношения H₂:сырья (выше 5:1) приводит к уменьшению времени контакта и тем самым к понижению подачи сырья.

На основании результатов исследования оптимальными параметрами процесса выбраны: температура 625°С, давление 4,0 МПа, объем-

ная скорость подачи сырья 0,55 ч⁻¹ и 1,0 ч⁻¹ для термического и каталитического реакторов, и мольное соотношение водород:сырье – 4:1. В этих условиях суммарная степень гидродеалкилирования алкилбензолов в двух реакторах находится на уровне примерно 90%, а суммарный гидрокрекинг неароматических углеводородов достигает 100%, причем степень превращения неароматических углеводородов в термическом реакторе на уровне 90%, степень гидродеалкилирования алкилбензолов в термическом реакторе 20–40%, а селективность сохранения бензольного кольца ~96%.

Выводы

Таким образом, разработанный термодаталитический способ получения бензола гидрогенизационной переработкой жидких продуктов пиролиза основан на улучшении особенностей протекания реакций гидрокрекинга неароматических углеводородов и гидродеалкилирования алкилбензолов, как в присутствии катализатора, так и без него (т.е. термически). В результате этих исследований было установлено, что при температуре около 600°С неароматические углеводороды в основном, гидрокрекируются термически (т.е. без каталитического воздействия).

Во втором реакторе, в присутствии разработанного полифункционального катализатора при тех же условиях, что и в первом-термическом, полностью завершаются реакции гидрокрекинга неароматических и гидрогенолиз сероорганических соединений, а глубина гидродеалкилирования доходит до приемлемой степени – 70–80%.

Использование в процессе гидрогенизационной переработки жидких продуктов пиролиза

за с целью получения бензола Fe—Mo — «ханларит» катализатора, приготовленного на основе более дешевых природных носителей целесообразно, как с экономической, так и с экологической точки зрения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Авт. свид. 836999 СССР. Способ получения бензола / Алиев Р.М., Камбаров Ю.Г., Исаев Х.Г., Салаев Э.Ю. — Оpubл. 06.02.1981.
2. Мустафаева Р.М., Салаева З.Ч., Мамедалиев Г.А. Некоторые аспекты гидрогенизационной переработки жидких продуктов пиролиза с целью получения ароматических углеводородов // Вопр. химии и хим. технологии. — 2009. — № 6. — С.37-42.
3. Авт. свид. А С07С15/02 СССР. Способ получения ароматических углеводородов / Двинин В.А., Шакун А.Н., Алексеев Ю.А., Беренц А.Д. и др. — № 1162779, опубл. 23.06.85.
4. Патент 22041 KZ A4, С07С15/073 Казахстан. Способ получения этилбензола. / Абильмагжанов А.З., Масенова А.Т. — Оpubл.15.12.2009.
5. Патент 020157 В1, С07С2/66 FR Франция. Алкилирование ароматических субстратов и способ трансалкилирования / Кэрри Жан Бернард. — Оpubл. 30.09.2014.
6. Патент i 2014 0088 С07С2/16. AZ Азербайджан. Способ получения ксилолов / Мустафаева Р.М., Салаева З.Ч., Мамедалиев Г.А., Мамедова Э.С. — Оpubл. 28.11.2014.
7. Ароматизация C₆—C₈ фракции пироконденсата на металлсодержащих цеолитных катализаторах / Сополов Б.А., Пономарева О.А., Ющенко В.В., Иванова И.И. // Мат-лы 7-ой Всероссийской цеолитной конференции, Звенигород, Россия. — С.150-151.
8. Салаева З.Ч., Сырьдджанов А.А. Исследование каталитической активности металлсодержащих цеолитных катализаторов в процессе трансалкилирования-гидрокрекинга ароматических углеводородов C₇—C₉. // Мат-лы 7-ой Всероссийской цеолитной конференции, Звенигород. — С.195-196.
9. Катализаторы и процессы превращения алкилароматических углеводородов жидких продуктов пиролиза / Салаева З.Ч., Мустафаева Р.М., Исаев Х.Г., Мамедалиев Г.А. // Вопр. химии и хим. технологии. — 2013. — № 4. — С.20-26.
10. Сырьевая база бентонитов СССР и их использование в народном хозяйстве. Изд. Недр., 1972. — 156 с.

Поступила в редакцию 21.01.2016

THE CATALYST BASED ON NATURAL CARRIERS FOR THE HYDROGENATION PROCESSING OF LIQUID PYROLYSIS PRODUCTS

Z.C. Salayeva, R.M. Mustafayeva, H.G. Isaev, H.A. Mammadaliyev

Olefins Scientific Research and Production Centre, Baku, Azerbaijan

The results of study on development of multifunctional catalyst based on natural clays are presented in this contribution. The method of catalyst preparation is described, the method contains the trituration of the activated clays into a powder, the subsequent addition of the binder material (raw clay), the mixing of the clays with salt solution of active components and the final heat treatment of catalyst. The favorable conditions of these steps are described in the article. In order to select the optimal concentrations of the active components, the catalysts, which are based on natural clays with different contents of iron and molybdenum, were tested in hydrogenation recycling of aromatic concentrates of liquid pyrolysis products. The catalyst based on activated clay of Khanlar deposits (a so-called «Khanlarit» and raw clay of Dash-Salakhly deposits (Azerbaijan)) was tested in long-term experiment for 200 hours in the conditions of hydrogenation recycling technical benzene—toluene—xylene (BTK) fraction of pyrocondensate. The catalyst shows high catalytic activity and stability and after oxidative regeneration recovers its initial activity. The compositions of the used clays are given in the article. The developed catalyst can be used in thermal catalytic hydrogenation recycling process of liquid pyrolysis products for the industrial production of benzene. The influence of the main parameters on the pyrolysis was studied with the purpose of the selection of the optimal conditions for thermal catalytic hydrogenation process. A technological scheme of the benzene production process of thermal catalytic hydrogenation recycling of aromatic concentrates is presented in the paper.

Keywords: liquid products of pyrolysis; catalyst of reductive dealkylation; benzene; thermal catalytic process.

REFERENCES

1. Aliyev R.M., Kambarov Y.Q., Isayev K.Q., Salayev E.Y., *Sposob polucheniya benzola* [Method of benzene preparation]. Patent USSR, no. 836999, 1981. (in Russian).
2. Mustafayeva R.M., Salayeva Z.C., Mamedaliyev H.A. Some aspects of hydrogenation processing of liquid pyrolysis products to produce aromatics hydrocarbons. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2009, vol. 6, pp. 37-42.
3. Dvinin V.A., Shakun A.N., Alekseev Y.A., Berentz A.D., *Method of preparation aromatic hydrocarbons*. Patent USSR, no. 1162779, 1985. (in Russian).
4. Abilmaqjanov A.Z., Masenova A.T., *Method of preparation of ethyl benzene*, Patent Kazakhstan, no. 22041, 2009.
5. Kerri J.B., *Alkylation of aromatic substrates and method of transalkylation*. Patent FR, no. 020157, 2014.
6. Mustafayeva R.M., Salayeva Z.C., Mamedaliyev H.A., Mamedova E.S., *Method of preparation of xylene*. Patent Azerbaijan, no. 2014 0088, 2014.
7. Sopolov B.A., Ponomareva O.A., Yushenko V.V., Ivanova I.I., *Aromatizatsiya C₆—C₈ fraktsii pirokondensata na metall-soderzhashchikh tseolitnykh katalizatorakh* [Aromatization of C₆—C₈ fraction of pyrocondensate on metal-containing zeolite catalysts]. *Proceedings of the 7th Russian Zeolite Conference*, Russia, Zvenigorod, 2010, pp. 150-151. (in Russian).
8. Salayeva Z.C., Siridjanov A.A., *Issledovaniye kataliticheskoi aktivnosti metallsoderzhashchikh tseolitnykh katalizatorov v protsesse transalkilirovaniya-gidrokrekinga aromaticheskikh uglevodorodov C₇—C₉* [The study of the catalytic activity of metal-containing zeolite catalysts for trans-alkylation hydrocracking of C₇—C₉ aromatic hydrocarbons]. *Proceedings of the 7th Russian Zeolite Conference*, Russia, Zvenigorod, 2010, pp. 195-196. (in Russian).
9. Salayeva Z.C., Mustafayeva R.M., Isayev K.Q., Mamedaliyev H.A. The catalysts and processes of transformation of the alkyl aromatic hydrocarbon liquid pyrolysis products. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2013, vol. 4, pp. 20-26.
10. *Syr'evaya baza bentonitov SSSR i ikh ispol'zovaniye v narodnom khozaistve* [The raw materials base of bentonite in the USSR and their application in national economy]. Nedr. Publishers, Moscow, 1972. 156 p. (in Russian).