

УДК 66.097.3:546.74

*З.Ч. Салаева, Р.М. Мустафаева, Х.Г. Исаев, Г.А. Мамедалиев, Э.С. Мамедова*

## КАТАЛИЗАТОРЫ И ПРОЦЕССЫ ПРЕВРАЩЕНИЯ АЛКИЛАРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА

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

В статье представлен краткий обзор по некоторым оригинальным процессам переработки жидких продуктов пиролиза с целью получения ароматических углеводородов, разработанными учеными Азербайджана, а также показана целесообразность использования в этих процессах цеолитсодержащих катализаторов.

Прогресс нефтехимии во всем мире в 30-х годах прошлого столетия явился толчком к стремительному развитию нефтехимии в Азербайджане, который затем стал одним из крупнейших в мире нефтяных центров.

В те годы азербайджанский ученый Мамедалиев Ю.Г. выдвинул идею использования в качестве сырья нефтяных газов пиролиза с целью получения ценных мономеров и продуктов нефтехимического синтеза.

Уже в 1931–1934 гг. в институтах Азербайджана – АзНИИ (ныне институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева НАН Азербайджана – ИНХП) и АзСК (Азербайджанский синтетический каучук, в будущем Всесоюзный научно-исследовательский институт по получению и переработке низкомолекулярных олефинов с опытным заводом – ВНИИОлефин и ОЗ) азербайджанские ученые под руководством Мамедалиева Ю.Г., Далина М.А. и Гутыря В.С. впервые в бывшем Союзе разработали и успешно внедрили на заводе АзСК один из первых основополагающих процессов нефтехимии – получение этилена из пирогаза, а затем этилового спирта прямой гидратацией этилена.

В мировой практике, в связи со строительством крупных нефтехимических комплексов мощностью по этилену 300–600 тыс. т./год на базе пиролиза углеводородного сырья и более широким вовлечением в процесс пиролиза тяжелого нефтяного сырья (керосин и др.) образующиеся жидкие продукты пиролиза (ЖПП) являются одним из основных видов сырья для получения олефиновых и ароматических углеводородов.

Ресурсы ЖПП в промышленности имеют тенденцию к росту, в связи с чем вопрос комплексного использования ЖПП с привлечением новых нетрадиционных схем приобретает особую

актуальность.

Разработка эффективных технологических процессов превращения нефтяных углеводородов с целью получения высококачественных моторных топлив и сырья для нефтехимических производств – одни из основных задач, которые решаются учеными двух институтов ИНХП НАН Азербайджана и Научно-исследовательским и производственным центром Олефин, (бывший ВНИИОлефин), занимающимися процессами пиролиза нефти. Как известно, наряду с основным сырьем для промышленности нефтехимического синтеза – этиленом, пропиленом на крупных пиролизных установках образуется значительное количество побочных жидких продуктов, состав и выход которых зависит от природы использованного сырья и условий пиролиза. Поэтому, проблема использования всех фракций ЖПП, получаемых на этиленовых производствах ЭП, всегда является актуальной и имеет важное значение как с экологической, так и с экономической точки зрения.

Как известно, в комплексных схемах переработки ЖПП важное место занимает гидрогенизационная переработка бензол – толуол – ксилольной (БТК) фракции пироконденсата (до 200–220°C), содержащей 35–40% бензола, 25–30% толуола, 10–20% ароматических углеводородов C<sub>8</sub> (ксилолов, этилбензола, стирола) и 5–15% неароматических углеводородов. Содержание органической серы в БТК фракции пироконденсата колеблется от 0,01–0,10 мас. %.

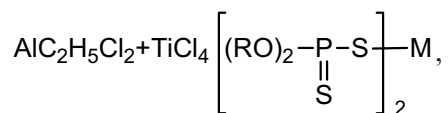
Традиционными технологическими процессами в переработке ЖПП являются процессы получения ароматических углеводородов. Однако, образование азеотропных смесей между ароматическими и остальными углеводородами не позволяет извлечь бензол, толуол и другие углеводороды из состава пироконденсата обычными спосо-

бами (ректификацией, абсорбцией, экстракцией и др.).

Привлекательным является способ каталитической очистки ароматических углеводородов от соединений (непредельных и серусодержащих), разработанный учеными нашего центра [1]. Путем каталитической переработки легкого пироконденсата в присутствии каталитического комплекса, состоящего из  $AlCl_3$ , дифенилоксида (ДФО) и толуола можно получать бензол, толуол высокого качества, а также олигомеризацией непредельных соединений пироконденсата, нефтеполимерную смолу, по качеству соответствующую натуральным олифам. Условия процесса: температура 50–60°C, концентрация  $AlCl_3$  в каталитическом комплексе 10 мас. %.

Еще более эффективным является процесс совместного получения бензола и нефте-полимерной смолы (бензариен), рекомендованный для создания промышленного производства, разработанный азербайджанскими учеными [2]. В процессе в качестве сырья используется смесь фракции 20–70°C и 130–190°C жидких продуктов пиролиза. При производстве 100 тыс. т/год бензола, получается 10–20 тыс. т/год «ариеновой смолы», на основе которой можно получать до 35–40 тыс. т высококачественной олифы. В данном процессе расход водорода снижен на 15–20% (по сравнению с процессами гидродеалкилирования БТК фракции ЖПП).

Удешевлению и расширению ассортимента получаемых продуктов способствует процесс олигоалкилирования ароматических углеводородов ЖПП низшими олефинами. Продукты, полученные в процессе олигомеризации этилена фракцией жидких продуктов пиролиза 75–130°C, представляет собой смесь олигоалкилароматических углеводородов, используемые в производстве высококачественных синтетических смазочных масел, алкилсульфонатов и др. Использование в процессе каталитической системы:



где R –  $C_6H_5$ ; Me – Ni, что позволяет осуществлять процесс при температуре 20–30°C и давлении 2,0–2,5 МПа. Селективность процесса 100% [3–4].

Авторы работы [5] разработали процесс переработки тяжелой смолы пиролиза (ТСП) в присутствии металлического алюминия. После выделения нафталина чистотой 99%, возможно получить фракцию с концом кипения 300°C, которая отличается высокой термической стабильностью. После каталитической гидроочистки эта фракция приобретает более высокую теплоту сгорания и

может быть использована в качестве компонента реактивных топлив.

Как было отмечено, большое практическое значение в переработке ЖПП, имеют процессы получения ароматических углеводородов. Среди них по масштабу использования и важности в нефтехимических синтезах является процесс алкилирования бензола или бензольной фракции низшими олефинами с целью получения этилбензола, получивший широкую промышленную реализацию в мире.

Будучи головной организацией бывшего Советского Союза по процессам алкилирования бензола низшими олефинами, во ВНИИОлефин были разработаны научные основы и усовершенствованные технологии получения этил- и изопропилбензола в присутствии  $AlCl_3$ . Эти технологии были реализованы во многих городах Российской Федерации и странах СНГ (гг. Ангарск, Пермь, Уфа, Саратов, Грозный, Нижнекамск и др.). Многие из них функционируют до сих пор.

Однако, в мировой практике широкое использование получили также процессы гидрогенизационной (термической, каталитической и др.) переработки бензол-толуол-ксилольной фракции БТК пироконденсата с последующим гидродеалкилированием в присутствии полифункциональных катализаторов.

На основе фундаментальных исследований институтов бывшего Советского Союза была разработана технология трехступенчатой гидрогенизационной переработки БТК фракции пироконденсата, обеспечивающая получение высококачественного бензола (99,9%).

По результатам научно-исследовательских работ во ВНИИОлефин были предложены для внедрения термический, каталитический и термокаталитический варианты процесса. Термический процесс производства бензола из жидких продуктов пиролиза мощностью 90–100 тыс. т/год был внедрен в ряде крупных нефтехимических комплексов бывшего Союза ПО «Горькнефтеоргсинтез» г. Кстово, ПО Салаваторгсинтез (Татарстан, Россия) и Лисичанский НПЗ (Украина) – многие из этих производств функционируют до сих пор. Учитывая недостатки термического варианта процесса: жесткие температурные условия 700–730°C, разработанный каталитический процесс проводился при более мягких условиях (температура 550–630°C) в связи с чем реакция гидрокрекинга неароматических углеводородов протекает менее глубоко с преимущественным образованием этана и пропана, по сравнению с термическим, где расщепление идет до метана. Разработанный во ВНИИОлефине многофункциональный алюмохромовый катализатор (на основе носителя  $Al_2O_3$  и активных компонентов) был апробирован на установке «Пиротол» при ЭП-300 ПО «Ангарскнефтеоргсинтез» (Россия) в течение 2-х лет и реко-

мендован для внедрения [7].

Однако и каталитический процесс имеет ряд недостатков, прежде всего это высокая температура, сложная технологическая схема. Поэтому, создание новых эффективных катализаторов и вариантов технологических процессов переработки жидких продуктов пиролиза для получения таких стратегически важных продуктов нефтехимического синтеза (бензола, ксилолов, нафталина, псевдокумола, дуrolа, изодуrolа и др.) является актуальной проблемой.

В отличие от применяемых традиционных каталитических систем для каталитической гидрогенизационной переработки ЖПП, создание новых катализаторов на основе цеолитов является более перспективным и привлекает внимание исследователей во всем мире.

При подборе катализаторов мы исходили из целесообразности использования некоторых относительно дешевых, доступных промышленных носителей и катализаторов.

#### Экспериментальная часть

Объектом исследований для разработки эффективного полифункционального катализатора гидрогенизационной переработки бензол-толуол-ксилольной (БТК) фракции ЖПП в бензол служили природный цеолит – клиноптилолит (Айдагское месторождение, Азербайджан), бентонитовые глины – сырые (Даш-Салахлинское месторождение, Азербайджан и Черкасское месторождение, Украина). В качестве сырья при испытании катализаторов использовали искусственно – модельную смесь, имитирующие по составу БТК фракцию пироконденсата: толуол+н-октан (80:20)+0,05% тиофена и другие ароматические концентрации.

Исследование активности катализаторов в условиях гидрогенизационной переработки проводились на лабораторной и пилотной установках проточного типа со стационарным слоем катализатора 10 см<sup>3</sup> и 100 см<sup>3</sup>, соответственно, в среде водорода. Анализы исходных реагентов и полученных продуктов производились хроматографическим и физико-химическими методами. Гидродеалкилирующая активность катализаторов оценивалась по конверсии толуола, а гидрокрекиру-

ющая и гидрообессеривающая по степени превращения н-октана и тиофена.

Для приготовления катализаторов на основе природного клиноптилолита и бентонитовых глин, последние растирались в порошок и обрабатывались водными растворами солей активных компонентов. Активные компоненты вводились в носитель методом катионообмена и/или пропитки. Для формовки полученных катализаторов методом экструзии в свежеприготовленную катализаторную массу добавляли 20% связующего компонента – сырую бентонитовую глину. С целью эффективного сочетания гидродеалкилирующей, гидрокрекирующей и гидрообессеривающей активности катализаторов на основе клиноптилолита были испытаны катализаторы с активными компонентами Fe, Mo, Cr, R3Э, Re и др (табл. 1).

Было определено, что с целью эффективного сочетания гидродеалкилирующей, гидрокрекирующей и гидрообессеривающей активности катализаторов на основе клиноптилолита, основной активный компонент – железо целесообразно вводить методом катионообмена, а другие активные компоненты – методом пропитки.

Экспериментально было доказано, что на основе клиноптилолита можно получить катализаторы, обладающие довольно высокой гидродеалкилирующей активностью даже при температурах 475–500°С. Однако, в этих сравнительно мягких температурных условиях, с одной стороны, реакция гидрокрекинга неароматических компонентов протекает неглубоко, а с другой стороны, катализаторы проявляют довольно высокую активность в нежелательных реакциях распада ароматического кольца. Интересно отметить, что при наличии в сырье сероорганических соединений (например, тиофена) активность катализаторов в реакции распада ароматического кольца резко снижается. Но при этом и по другим реакциям активность их во времени также заметно падает. С повышением температуры процесса до 600–625°С значительно возрастает как гидрокрекирующая активность катализаторов, так и стабильная селективность их в реакции гидродеметилирования толуола.

В предварительных экспериментах по исследованию

Таблица 1

Условия: 550°С, 40 атм, обороты скорости подачи сырья – 0,5 ч<sup>-1</sup>, мольное соотношение Н<sub>2</sub>:сырье – 5:1.  
Сырье – толуол+н-октан (80:20)+0,05% тиофена

Катализатор		Конверсия, %			Выход бензола из превращенного толуола, мол.%
активные компоненты и их содержание, мас.%	методика нанесения активных компонентов	толуола	н-октана	тиофена	
Fe – 3,0; Mo – 1,0	катионообменная пропитка	37,3	84,0	85,4	83,1
Fe – 1,0; Mo – 1,0	последовательная пропитка	31,0	74,6	81,0	79,9
Fe – 3,0; Cr – 1,0	катионообменная пропитка	26,7	73,5	80,3	85,7
Fe – 3,0; R3Э – 1,0	катионообменная пропитка	22,9	66,7	77,5	83,6
Fe – 3,0; Re – 0,1	катионообменная пропитка	43,2	87,8	82,9	79,7
Fe – 3,0; Re – 0,5	катионообменная пропитка	52,6	90,1	87,0	70,2

дованию и подбору катализаторов на основе сырых бентонитовых глин было установлено, что полученные на основе этих носителей катализаторы проявляют заметную активность при температурах 575°C и выше. Было также определено, что методика введения в носитель активных компонентов практически не влияет на активность полученных катализаторов, поэтому в дальнейшем активные компоненты в бентонитовые глины вводились методом пропитки.

Была изучена также зависимость активности и селективности от содержания железа в катализаторе и установлено, что с увеличением содержания железа от 3 до 10% селективность образования бензола несколько снижается (табл. 2).

В табл. 2 приведены данные, полученные на катализаторах на основе активированных бентонитовых глин двух месторождений (Даш-Салахлинское, Азербайджан и Черкасское, Украина).

Как видно, более высокие результаты по гидродеметилированию, гидрокрекингу и гидрообессериванию достигаются на катализаторах на основе бентонитовых глин, содержащих небольшое количество (1–3%) железа. Увеличение содержания железа в катализаторе приводит к некоторо-

му снижению его активности. Селективность образования бензола при этом также несколько снижается. Можно предполагать, что это связано с тем, что с увеличением в катализаторе содержания железа частично экранируются активные центры, ответственные за целевые реакции. При этом на поверхности катализатора создаются активные центры, способные подвергать ароматическое кольцо деструктивному распаду, что приводит к заметному снижению селективности катализатора.

Следует отметить, что испытанные нами катализаторы с использованием в качестве носителей бентонитовые глины двух месторождений имели практически одинаковую активность и селективность по основным реакциям.

По результатам исследования активности катализаторов в выбранных условиях (табл. 3) сравнительно высокая активность по целевым реакциям достигается на катализаторах на основе клиноптилолита и активированной глины. Стабильность катализаторов, полученных на основе клиноптилолита и активированной бентонитовой глины, испытана в условиях гидрогенизационной переработки технической БТК фракции в бензол непрерывно в течение 200 ч. За этот период и

Таблица 2

Условия: 600°C, 40 атм, обороты скорости подачи сырья – 1,0 ч<sup>-1</sup>, мольное соотношение Н<sub>2</sub>:сырье – 5:1. Сырье – толуол+н-октан (80:20)+0,05% тиофена

носитель	Катализатор активные компоненты и их содержание, мас.%	Конверсия, %			Выход бензола на превращенный толуол, мол%
		толуола	н-октана	тиофена	
Даш-Салахлинская глина	Fe – 1	48,8	99,3	98,1	97,5
	Fe – 3	47,5	99,0	97,9	97,0
	Fe – 10	44,3	97,1	95,5	92,0
	Cr – 1	42,6	98,2	95,3	98,0
	Cr – 5	39,5	92,8	93,2	97,1
	Cr – 9	34,6	88,3	90,9	95,7
	Cu – 1	44,2	97,0	97,5	96,0
	P3Э – 1	42,9	96,2	89,4	98,0
	Co – 1	42,5	95,7	96,6	94,5
	Ni – 1	40,7	95,2	95,7	94,4
	без активных компонентов	25,3	80,3	73,1	98,9
Черкасская глина	Fe – 1	47,0	98,7	97,7	96,8
	Fe – 3	46,2	96,8	94,7	91,5
	Fe – 10	43,5	96,3	93,5	90,8

Таблица 3

Условия 625°C, 40 атм, обороты скорости подачи сырья – 1,0 ч<sup>-1</sup>, мольное соотношение Н<sub>2</sub>:сырье – 5:1

носитель	Катализатор		Конверсия, %			Выход бензола от превращенных ароматических С <sub>7</sub> –С <sub>8</sub> , мол.%
	активные компоненты и их содержание, мас.%	методика нанесения активных компонентов	ароматических С <sub>7</sub> –С <sub>8</sub>	неароматических С <sub>6</sub> –С <sub>8</sub>	сероорганических	
80% клиноптилолит +20% сырая глина	Fe – 5 Mo – 0,5	катионообменная пропитка	75,0	99,5	98,0	95,7
Сырая Даш-Салахлинская глина	Fe – 1	пропитка	66,7	99,0	97,7	97,7



после окислительной регенерации катализаторы практически полностью сохраняют свою первоначальную активность.

Однако, неизбежные потери части компонентов сырья и повышенный расход водорода, связанные с протеканием реакций гидродеалкилирования алкилбензолов C<sub>7</sub>–C<sub>8</sub>, а также нерациональное использование фракции ароматических углеводородов C<sub>9</sub>–C<sub>10</sub>, содержание которых в пироконденсате достигает 10–15%, стимулировало постановку дальнейших исследований, направленных на повышение эффективности вышеуказанных процессов. В частности, переалкилирование ароматических углеводородов C<sub>7</sub>–C<sub>10</sub> является более рациональным способом переработки пироконденсата, вследствие заметного увеличения суммарного выхода целевых продуктов бензола и ксилолов.

Целью дальнейшей исследовательской работы являлось создание полифункционального катализатора, эффективно сочетающего переалкилирование алкилароматических углеводородов C<sub>7</sub>–C<sub>9</sub> с гидрокрекингом неароматических компонентов сырья для рациональной переработки пироконденсата в бензол и ксилолы.

В работе использованы каталитические системы: промышленные цеолитсодержащие катализаторы АШНЦ-3 и ЦЕОКАР-2, состоящие из аморфной алюмосиликатной матрицы (80%) и цеолита NaY (~20%). В катализаторе ЦЕОКАР-2 часть катионов Na<sup>+</sup> (~5–7 мас.%) цеолитной массы замещена на катионы РЗЭ (редкоземельные элементы), оставшаяся часть катионов Na<sup>+</sup> путем декатионирования замещена на H<sup>+</sup>. В катализаторе АШНЦ-3 Na форма практически полностью замещена на катион.

В качестве сырья использовались модельные смеси, имитирующие по составу концентрат толуольной фракции и фракции ароматических углеводородов C<sub>9</sub> пироконденсата, состоящие, в основном, из толуола, мезитилена, псевдокумола, н-гептана и н-нонана, взятых в различных соотношениях. Исследования активности катализаторов проводились на лабораторной и пилотной установках проточного типа со стационарным слоем катализатора, соответственно, 10 см<sup>3</sup> и 100 см<sup>3</sup>, в среде водорода. Сырье и продукты реакции анализировались методом газожидкостной хроматографии.

Исследовалась каталитическая активность катализаторов крекинга типа АШНЦ-3 и ЦЕОКАР-2. По результатам

Таблица 4  
Превращения смеси ароматических углеводородов C<sub>7</sub>–C<sub>9</sub> на промышленных цеолитсодержащих катализаторах крекинга типа АШНЦ-3 и ЦЕОКАР-2 (сырье – модельная смесь, содержащая толуол – 42,6; н – гептан – 5,2; н – нонан – 2,5; мезитилен – 9,7, псевдокумол – 39,6 мас.%)

Катализатор	Условия опыта			Время от начала опыта, ч	Содержание катализата, мас. %						В т.ч. ароматич., мас. %			Конверсия, %		Селективность образования, мол. %	
	Т, °С	Объемная скорость, ч <sup>-1</sup>	Давление, МПа		Н <sub>2</sub> :сырье, моль	Неароматические углеводороды	Бензол	Толуол	Мезитилен	Псевдокумол	Геммелитол	ΣC <sub>8</sub>	ΣC <sub>9</sub>	ΣC <sub>10</sub>	Толуола и ароматического C <sub>9</sub>	Неароматического углеводорода	Бензола
АШНЦ-3	550	0,5	25	5:1	4,3	4,7	33,8	5,9	15,8	2,0	29,8	24,1	3,2	41,6	75,6	16,0	76,0
	550	1,0	25	5:1	5,2	2,8	34,4	6,9	19,7	3,2	24,5	30,2	2,9	43,8	59,2	16,0	77,0
	550	1,5	25	5:1	5,0	0,2	32,4	8,4	21,2	2,9	25,4	32,8	4,0	40,0	30,0	13,2	79,0
АШНЦ-3	550	0,5	25	5:1	3,5	5,1	31,1	6,8	15,2	2,2	32,3	24,2	3,7	47,5	57,0	15,2	74,0
	550	1,0	25	5:1	4,5	2,6	29,2	7,6	23,9	3,4	25,3	35,4	2,8	36,0	57,0	15,2	74,0
	550	1,5	25	5:1	5,2	2,3	29,9	8,2	26,1	3,5	21,2	38,3	3,0	36,0	57,0	15,2	74,0
АШНЦ-3	550	2,0	50	15:1	5,9	3,8	31,9	5,8	16,7	3,0	29,1	26,3	3,1	40,0	30,0	13,2	79,0
	550	1,0	50	5:1	1,0	2,1	31,9	8,3	21,3	4,2	22,0	33,8	0,3	47,5	57,0	15,2	74,0
АШНЦ-3	500	0,5	50	5:1	0,5	4,2	32,1	5,6	19,9	2,3	27,9	27,9	3,3	47,5	57,0	15,2	74,0
	500	1,0	50	5:1	1,0	3,5	31,4	5,2	18,7	2,3	30,6	27,4	2,8	47,5	57,0	15,2	74,0
ЦЕОКАР-2	450	0,5	25	5:1	1,5	3,6	32,2	6,8	18,6	3,1	26,7	29,5	3,0	36,0	57,0	8,0	80,0
	450	0,5	25	5:1	0,5	2,0	29,5	7,5	21,7	2,5	28,5	33,3	3,0	36,0	57,0	8,0	80,0

предварительных экспериментов выбраны оптимальные условия на лабораторной установке:  $T = 550^{\circ}\text{C}$ , давление атмосферное, объемная скорость  $- 2 \text{ ч}^{-1}$ , мольное соотношение  $\text{H}_2:\text{сырье}=5:1$ .

Лучшие результаты по сравнению с АШНЦ-3 получены на катализаторе ЦЕОКАР-2. повышенная каталитическая активность ЦЕОКАР-2 по сравнению с АШНЦ-3, по-видимому, связана с наличием более сильных кислотных центров ЦЕОКАР-2, обусловленных присутствием катионов РЗЭ (до 5,1%). Однако, гидрокрекирующая активность у обоих катализаторов при этих условиях довольно низкая. Кроме того, за 2,5 ч активность испытанных катализаторов сильно падает (табл. 4).

С целью повышения стабильной активности, усиления гидрокрекирующих свойств катализатора и выбора оптимальных условий проведения процесса трансалкилирования – гидрокрекинга на промышленных цеолитсодержащих катализаторах АШНЦ-3 и ЦЕОКАР-2, была проведена серия опытов на пилотной установке проточного типа при повышенном давлении. Условия эксперимента и результаты представлены в табл. 4. Как видим, лучшие результаты на АШНЦ-3 получены при температуре  $- 550^{\circ}\text{C}$ , давлении 2,5 МПа, объемной скорости подачи сырья  $0,5 \text{ ч}^{-1}$ , мольном соотношении  $\text{H}_2:\text{сырье} = 5:1$ ; суммарное содержание ксилолов в катализате при этих условиях достигает 32,3 мас.%. Однако, следует отметить, что наряду с реакцией трансалкилирования толуола и ароматических  $\text{C}_9$  (т.е. углеводородов с образованием ксилолов) в нашем процессе протекает также реакции диспропорционирования толуола и ароматических  $\text{C}_9$  сырья (с образованием бензола, ксилолов, тетраметилбензолов). Таким образом, наряду с основным целевым продуктом – ксилолами, получают не менее ценные ароматические углеводороды – бензол и тетраметилбензолы. В указанных выше экспериментах селективность образования бензола достигает порядка 8–16 мол.%, а суммарная селективность образования бензола, ксилолов и ароматических  $\text{C}_{10}$

достигает 94–99% мольн. Гидрокрекинг неароматических углеводородов также протекает удовлетворительно: конверсия неароматических компонентов сырья при температуре  $- 550^{\circ}\text{C}$ , объемной скорости сырья  $0,5 \text{ ч}^{-1}$ , давлении  $- 1,0 \text{ МПа}$  и мольном соотношении  $\text{H}_2:\text{сырье} 5:1$  на катализаторе АШНЦ-3 достигает 75,6%.

В условиях трансалкилирования – гидрокрекинга катализатор ЦЕОКАР-2 показывает хорошие результаты как по трансалкилированию алкилбензолов, так и по гидрокрекингу неароматических углеводородов уже при температуре  $450^{\circ}\text{C}$ . Селективность образования ксилолов достигает 80 мол.%.  
С целью выбора оптимального соотношения фракций  $\text{C}_7 - \text{C}_9$  проводились эксперименты с различным составом сырья. Результаты показали, что повышение содержания триметилбензолов в сырье от 11,8 до 40,0% приводит к увеличению содержания ксилолов в катализате от 19 до 30 мас.%, при этом содержание бензола снижается с 8,7 до 3,6 мас.% (табл. 5). Дальнейшее увеличение содержания триметилбензолов до 68% приводит вновь к уменьшению содержания ксилолов в катализате до 26% и увеличению содержания бензола до 5,4%. По результатам табл. 5 можно сказать, что оптимальным массовым соотношением ароматических углеводородов  $\text{C}_7$  и  $\text{C}_9$  для исследуемого процесса является отношение 1:2, т.е. близкое к их эквимолярному соотношению. Увеличение или уменьшение этого соотношения приводит к уменьшению выхода изомеров ксилола.

Анализируя экспериментальные данные можно отметить, что с ростом температуры увеличивается содержание ксилолов и бензола, по-видимому, за счет интенсификации реакций гидродеметилирования.

Таким образом, по результатам проделанной работы оптимальными условиями переалкилирования ароматических концентратов  $\text{C}_7$  и  $\text{C}_9$ , выделенных из пироконденсата на промышленных цеолитсодержащих катализаторах АШНЦ-3 и ЦЕОКАР-2, являются: температура  $500-550^{\circ}\text{C}$ ,

Таблица 5

Влияние мольного соотношения ароматических углеводородов  $\text{C}_7:\text{C}_9$  на выход ксилолов в условиях процесса трансалкилирования-гидрокрекинга на катализаторе АШНЦ-3 (Объемная скорость  $- 0,5 \text{ ч}^{-1}$ ,  $\text{H}_2:\text{сырье}=5:1 \text{ мол.}$ )

Сырье*				Мольное отношение $\text{C}_7:\text{C}_9$ (ароматические)	Условия опыта		Состав катализата, мас.%						
I	II	III	IV		T, $^{\circ}\text{C}$	P, МПа	неароматический углеводород		бензол	толуол	$\Sigma\text{C}_8$ ароматический	$\Sigma\text{C}_9$ ароматический	$\Sigma\text{C}_{10}$
							$\text{C}_7$	$\text{C}_9$					
27,0	68,0	3,0	2,0	0,4	55,0	1,0	3,0	2,0	6,0	20,0	16,0	50,0	3,0
42,6	49,3	5,6	2,5	0,9	550	1,0	3,6	1,3	4,8	33,3	29,8	24,0	3,2
45,7	49,3	3,0	2,0	0,9	500	2,5	2,5	1,5	4,3	30,2	30,0	28,5	3,0
40,0	10,0	15,0	5,0	1,2	500	2,5	6,0	2,2	3,6	29,4	30,0	26,0	2,8
70,6	11,8	14,0	3,2	5,7	500	2,5	6,2	1,9	8,7	55,4	19,3	6,0	2,5

Примечание: \* – толуол – I; триметилбензолы – II; н-гептан – III; н-нонан – IV

давление – 25 МПа, объемная скорость подачи сырья – 0,5, мольное соотношение  $H_2$ :сырье – 5:1. Однако, стабильную активность в длительных экспериментах они не проявляют. Поэтому нами были продолжены работы по синтезу цеолитсодержащих каталитических систем для гидрогенизационной переработки ароматических концентратов жидких продуктов пиролиза [8].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Получение бензола и толуола каталитической переработкой пироконденсата в присутствии катализатора хлористого алюминия* / Ф.О. Гусейнов, Г.А. Мамедалиев, О.А. Мамедова, К.Г. Касумов // *Химия и нефтехимия*. – 2005. – № 2. – С.41-54.
2. *Каталитическое превращение незаполимеризовавшейся части фракции н.к. – 1900С жидких продуктов пиролиза* / С.В. Маравар, М.Р. Байрамов, А.И. Гасанов, А.Г. Алиев // *Тезисы докл. Республ. научн.-технич. конф. молодых ученых*. 1980 г, Баку. – 1980.
3. *Получение олигоалкилбензолных синтетических масел олигоалкилированием ароматических углеводородов этиленом в присутствии бифункциональных дитиосистем*

/ З. Азизов, Г.А. Мамедалиев, А.Б. Алиев, М.Д. Ибрагимова // *Азербайджанский химический журнал*. – 2002. – № 2. – С.24-35.

4. *Мамедова Э.С., Мамедалиев Г.А.* Успехи в области олигомеров и их применение в качестве промышленного сырья. – Баку: изд-во. Элм. – 2011. – 224 с.

5. *Возможность* решения ряда проблем современной нефтехимии и нефтепереработки Азербайджана на базе нового каталитического комплекса / Рустамов М.И., Бабаев А.И. Фархадова Г.Т., Кязимов С.М. и др. // *Процессы нефтехимии и нефтепереработки*. – 2006. – № 1. – С.48-70.

6. *Получение ароматических углеводородов гидрогенизационной переработкой жидких продуктов пиролиза* / Камбаров Ю.Г., Беленькая Е.Л., Велиев Я.Р., Салаев Э.Ю. и др. // *Сб. трудов ВНИИОлефин. Нефтехимические синтезы*. – Баку: изд-во Элм. – 1976. – С.29-46.

7. *Авт. свид. 836999 СССР.* Способ получения бензола // Алиев Р.М., Камбаров Ю.Г., Исаев Х.Г., Салаева З.Ч. и др. – Заявл. 03.10.1978; Опубл. 06.02.1981.

8. *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.

Поступила в редакцию 25.04.2013