

## Особливості розподілу продуктів алкілування ізобутану бутенами на цеолітному катализаторі під час проведення реакції у вакуумі

Л.К. Патрляк, І.А. Манза, В.О. Іонін

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,  
Україна, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1; факс: (044) 573-25-52*

Алкілування ізобутану бутенами на цеолітному катализаторі вперше здійснено у вакуумі. При цьому в алкілаті не виявлено одного з основних продуктів алкілування за інших умов – 2,2,4-триметилпентану, тоді як вміст диметилгексанів приблизно у 10 разів перевершує їх звичайний вміст у алкілатах. Трактовку одержаних результатів подано на основі нового механізму алкілування, який постулює ключову роль первинних карбкатионів на початковій та завершальних стадіях утворення усіх триметилрозгалужених ізомерів октану та провідну роль прекурсорів диметилгексанів як інтермедіатів цільових продуктів.

Реакція алкілування ізобутану бутенами протягом багатьох десятиліть перебуває в полі зору дослідників завдяки її неабиякому промислово значенню: вона покладена в основу сірчаноокислотної та фтористоводневої технологій утилізації бутан-бутенової фракції каталітичного крекінгу до алкілату – високооктанового компонента бензину, річне світове виробництво якого досягає 80 млн т [1]. Одним з аспектів фундаментального дослідження алкілування є механізм його перебігу [2, 3].

Новий етап вивчення алкілування розпочався з установленням здатності цеолітів кислотної природи [4], а також твердих суперкислот [5] виступати в ролі катализаторів цієї реакції, завдяки чому і ті й інші розглядають як найімовірніші замітники згаданих рідких кислот. Інтенсивне дослідження реакції триває як у зв'язку з синтезом нових чи вдосконаленням уже синтезованих твердих катализаторів, так і з розробкою способів ефективного їх використання з метою зростання тривалості міжрегенераційної роботи.

Так, реалізація реакції у проточно-циркуляційній системі за високих надлишків ізобутану дає змогу максимально виявити алкілюючу здатність катализатора за рахунок пригнічення основних побічних процесів – олігомеризації бутенів і вторинного алкілування. Розподіл продуктів реакції при цьому максимально спрощується, що дало змогу запропонувати суперкислотний механізм процесу через протонування ізобутану [6] – альтернативний механізмові Шмерлінга [2], який постулює протонування бутенів як першу стадію алкілування. У розвиток суперкислотного механізму реакції запропоновано концепцію центральної ролі первинних карбкатионів на початковій та завершальній стадіях утворення усіх чотирьох основних продуктів – 2,2,3-, 2,2,4-, 2,3,3- і 2,3,4-триметилпентанів (ТМП) [7].

Алкілування реалізують та досліджують за рідкофазного стану ізобутану та бутенів і температур, нижчих від критичних (135–163 °С) температур компонен-

тів. Проведення процесу за вищих температур (газоподібний стан компонентів) у разі значних парціальних тисків водяної пари [8] дає значно нижчі виходи алкілату, до того ж з підвищенням вмістом небажаних вуглеводнів  $C_{9+}$  як свідченням посилення згаданих олігомеризаційних процесів і вторинного алкілування. Останнє спричинене великим часом перебування реакційної суміші в зоні реакції.

За всієї різноманітності умов проведення реакції дотепер, наскільки нам відомо, ніхто не робив спроби її дослідження у газовій фазі в вакуумі, оскільки це протирічило б принципу Ле-Шательє – газофазне алкілування проходить зі зменшенням об'єму. Разом із тим алкілування у вакуумі дало б змогу різко зменшити час перебування реагуючих компонентів у реакційній зоні, що не виключає можливості одержання цінної інформації. А тому метою цієї роботи було вивчення газофазного вакуумного алкілування.

Реакцію проводили у проточній системі (рисунок), основним вузлом якої є трубчастий реактор 1 із нержавіючої сталі висотою 500 мм, зовнішнього та внутрішнього діаметрів 10 і 8 мм відповідно, в якому розташовано катализатор 2 у вигляді шару, зверху та знизу обмеженого кварцовою насадкою 3, що утримується сіткою 4 із нержавіючої сталі.

Нагрів реактора здійснювали за допомогою пічки 5, робочим елементом якої є ніхромові спіраль 6 на кварцовій трубі 7, ізольована азбестовим кожухом 8. Зовнішній діаметр пічки – 120 мм. Пічка живиться через лабораторний трансформатор (ЛАТР) 9 і може забезпечувати температуру в реакторі до 600 °С.

Шар катализатора висотою 80–100 мм розташовували у зоні постійного температурного поля пічки. Контроль температури здійснювали за допомогою трьох хромель-алюмелевих термопар 10–12, спаї яких перебувають на рівні верхньої та нижньої кромки шару катализатора, а також посередині шару. Прикріплення термопар здійснено шляхом їх тісної примотки ніхро-

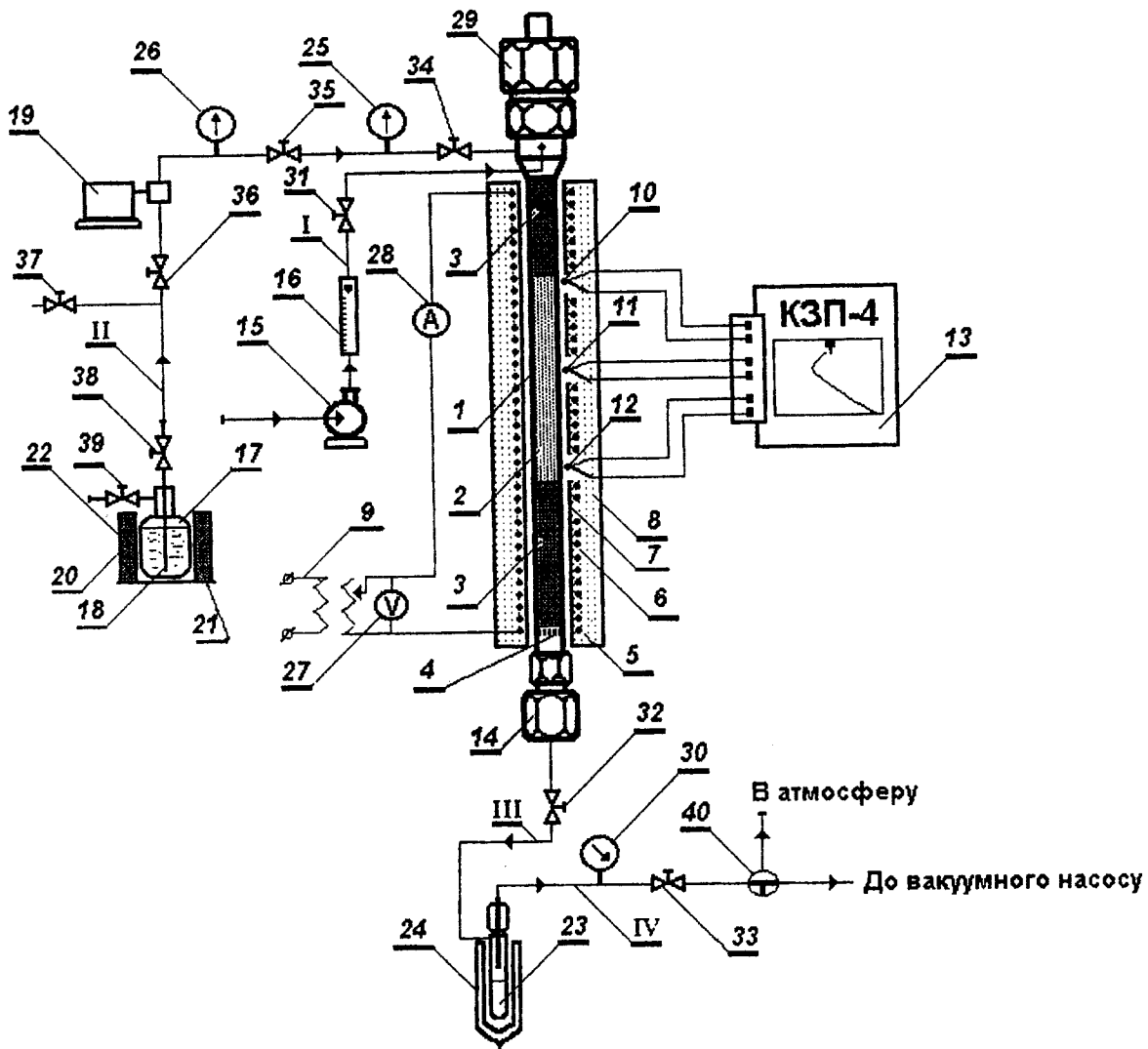


Схема проточної установки алкілювання: Лінії повітря (I), сировини (II), виводу катализату (III), вакуумна (IV); 1 – реактор; 2 – катализатор; 3 – кварцова насадка; 4 – сітка; 5, 20 – пічка; 6, 21 – спіраль ніхромова; 7 – трубка кварцова; 8, 22 – теплоізоляція азбестова; 9 – ЛАТР; 10–12 – термопар; 13 – триточковий записуючий потенціометр; 14, 29 – гайка накидка; 15 – компресор; 16 – ротаметр; 17 – балон; 18 – сифонна трубка; 19 – насос мікродозуючий; 23 – ловушка; 24 – дьюар; 25, 26 – манометр; 27 – вольтметр; 28 – амперметр; 30 – вакуумметр; 31–39 – вентиль голчастий; 40 – кран триходовий

мовою дротиною діаметром 1 мм по усій висоті реактора, що помітно збільшує масу останнього та позитивно впливає на рівномірність температурного поля за висотою. Кінці усіх трьох термопар зібрано у спеціальний роз'єм у верхній частині реактора, що дає змогу з'єднати їх із триточковим записуючим потенціометром 13 марки КЗП-4 або ж від'єднати від останнього за необхідності вийняття реактора з пічки: його виймають разом із термопарами після відгвинчування нижньої накидної гайки 14 і від'єднання штуцерів подачі сировини та повітря від відповідних ліній.

Мікрокомпресор 15 призначено для подачі у реактор потоку повітря по лінії I через ротаметр 16 з метою активації катализатора перед початком його роботи.

Сировинну суміш ізобутан-бутени подають у реак-

тор по лінії II з 5-літровою балона 17 через сифонну трубку 18 за допомогою мікродозуючого насоса 19. Для запобігання утворенню парових пробок у лінії II сировини у балоні 17 підігрівають до 50–60 °С з використанням пічки 20 з ніхромовою спіраллю 21 та азбестовою ізоляцією 22.

На лінії III виводу катализату з реактора на шліфовому роз'ємі розташовано ловушку 23, яка може охолоджуватись рідким азотом у дьюарі 24. Ловушка під'єднана до вакуумного насосу через лінію IV.

Крім поіменованих вузлів та деталей установка включає ще манометри 25 та 26, вольтметр 27 і амперметр 28, верхню накидну гайку 29 із заглушкою, вакуумметр 30, голчасті вентиля 31–38 та триходовий кран 40.

Робота на установці зводиться до активації каталізатора та власне алкілування. Активацію проводять у потоці повітря за температури 380 °С. Після завантаження каталізатора 0,25NH<sub>4</sub>0,55La0,17CaNaY (2,5 г, фракція 0,5–1,0 мм) через верхній отвір реактора останній заглушують з використанням накидної гайки 29. Реактор розташовують у пічці 5, під'єднують лінії I–IV. При цьому вентиля 31, 32 і 33 на лініях I, III та IV відкривають, а триходовим краном 40 систему реактора з'єднують з атмосферою (ловушку 23 при цьому не охолоджують). Компресором 15 починають подавати повітря (10 л/год) в лінію I, розхід якого контролюють за допомогою ротаметра 16. Температуру в зоні каталізатора підвищують до 380 °С і починають відлік тривалості активації, яка становить 12 год. Із завершенням термоактивації компресор вимикають, закривають вентиль 31 на лінії I і за 380 °С реактор з'єднують з вакуумним насосом краном 40. Систему вакуумують до залишкового тиску (2–3)·10<sup>-3</sup> мм рт. ст., охолоджуючи при цьому ловушку 23 рідким азотом. Відтак реактор охолоджують до 250 °С, після чого у лінії II подачі сировини при закритих вентилях 34, 37 і 39 (останні два слугують лише для заповнення балона 17 сировинною сумішшю і у нормальному стані вони закриті) та відкритих вентилях 35, 36 і 38 нагріванням балона 17 створюють тиск до 1 МПа.

Вмикають дозуючий насос 19, відкривають вентиль 34 таким чином, щоб у лінії II підтримувався тиск на рівні 1,25–1,3 МПа, і цей момент фіксують як початок подачі сировини на термоактивований каталізатор у вакуумований простір реактора. Суміш ізобутан/бутени (характеристику компонентів наведено у монографії [6]) зі співвідношенням компонентів 7,8 за вагою подають із швидкістю 8,1 г/год, що еквівалентно подачі бутенів 0,92 г/год. Реакцію ведуть протягом 6 год, при цьому вакуум у реакторі під час усього періоду подачі сировинної суміші підтримується самочинно (за умови постійно працюючого вакуумного насосу) на рівні 3 мм рт. ст. Із завершенням подачі сировинної суміші вентиль 34 перекривають, насос 19 та нагрів пічки 20 вимикають. Вакуумування системи продовжують ще протягом 1 год, відтак перекриванням вентиля 32 реактор від'єднують від вакуумної лінії IV, припиняють вакуумування та охолодження ловушки 23, у яку відповідним поворотом крана 40 впускають повітря. Одержаний алкілат разом із надлишковим ізобутаном та непрореагованими бутенами після від'єднання ловушки від системи стабілізують шляхом вільного випаровування ізобутану та бутенів у витяжній шафі.

Вага стабілізованого алкілату коливається в межах 0,8–0,9 г, що дорівнює приблизно 7–8 % його теоретичного виходу, тобто конверсія олефінів із причини дуже малого часу перебування реакційної суміші в зоні реакції є низькою.

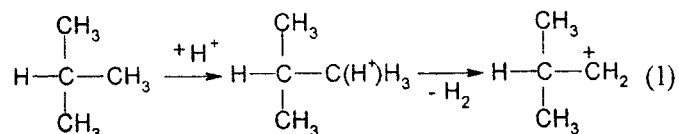
Алкілат аналізують на газовому хроматографі

ЛХМ-72 з використанням капілярної колонки довжиною 50 м та внутрішнім діаметром 0,2 мм із нанесеною на її стінки нерухомою фазою – Твін-60.

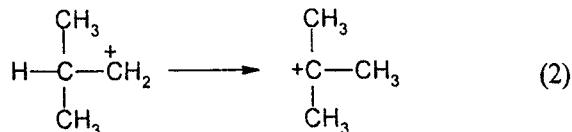
У таблиці наведено склад фракції C<sub>8</sub> продукту вакуумного алкілування у зіставленні зі складом високоякісного алкілату, який одержують з високими (до 100 % від теоретичних) виходами на цьому самому каталізаторі за реалізації алкілування у рідкій фазі за проточно-циркуляційних умов. Як видно з даних таблиці, відмінність дуже істотна. Вражає відсутність в алкілаті вакуумного алкілування одного з трьох основних продуктів реакції – 2,2,4-ТМП. Нам невідомі роботи з алкілування як на рідких, так і на твердих каталізаторах, де цей ізомер не утворювався б. Іншим неочікуваним результатом є приблизно на порядок вищий вміст диметилгексанів (ДМГ) та відсутність 2,2,3-ТМП у разі вакуумного алкілування. Певний інтерес становить також співвідношення 2,3,4- та 2,3,3-ТМП для вакуумного та проточно-циркуляційного варіантів алкілування: для першого переважає 2,3,4-ТМП, для другого – 2,3,3-ТМП.

Спробуємо дати трактування одержаним результатам на основі згаданого вже нещодавно запропонованого механізму виникнення усіх триметилпентанів за провідної ролі первинних карбкатионів на початкових та кінцевих стадіях перетворення [7].

Так, 2,2,4-ТМП може утворюватись у процесі взаємодії ізобутану як з бутеном-1, так і з бутенами-2. В обох випадках автори роботи [7] виходять із суперкислотного протонування ізобутану по CH<sub>3</sub>-групі та наступного перетворення напруженої пентакоординованої структури до первинного карбеніювого іону



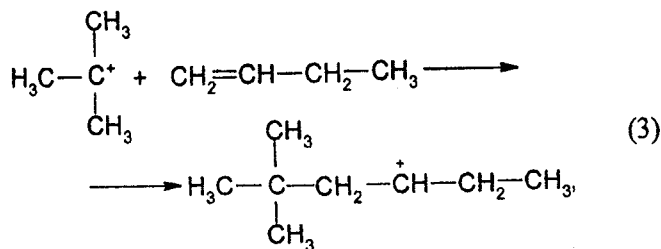
який, взаємодіючи з бутеном-1, може дати лише 2,5-ДМГ. 2,2,4-ТМП може виникати у разі взаємодії бутену-1 лише з карбкатионом *трет*-бутилу, у який трансформується карбкатион (1) в результаті внутрішньомолекулярного переносу водню



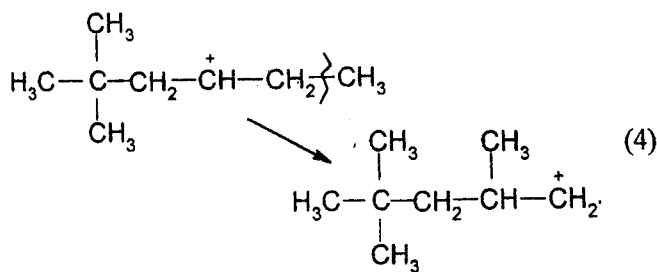
Склад фракції C<sub>8</sub> алкілату

Умови реакції	C <sub>8</sub> , мас. доля, %				
	2,2,4-ТМП	2,2,3-ТМП	2,3,4-ТМП	2,3,3-ТМП	ΣДМГ
Проточна система, 3 мм рт. ст., 250 °С	0	0	29,4	21,0	49,6
Проточно-циркуляційна система, 1,3 МПа, 80 °С	24,9	4,0	28,7	36,6	5,8

(безпосереднє утворення карбокціона *трет*-бутилу із ізобутану неможливе через недоступність третинного атома вуглецю ізобутанової молекули для протона целітного каталізатора [7]). Карбокціон *трет*-бутилу, взаємодіючи з бутеном-1, дає прекурсор 2,2-ДМГ

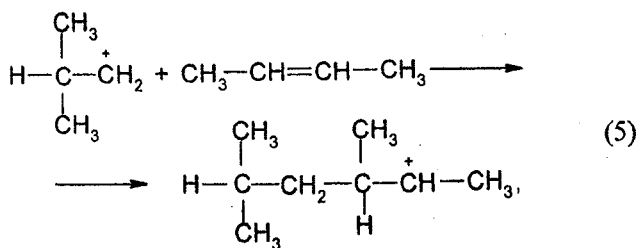


який шляхом переміщення термінальної  $\text{CH}_3$ -групи, що перебуває у  $\beta$ -положенні по відношенню до позитивно зарядженого атома вуглецю, дає прекурсор 2,2,4-ТМП

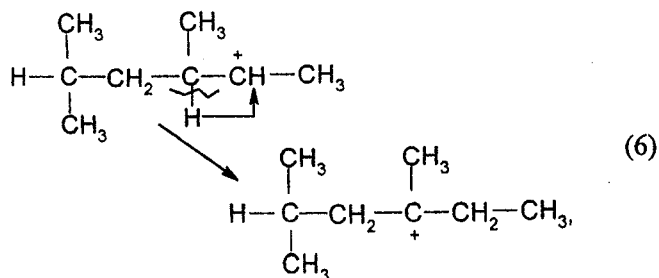


Таким чином, для виникнення 2,2,4-ТМП на основі бутену-1 потрібна ізомеризація первинного бутильного карбокціона у третинний та відрив термінальної  $\text{CH}_3$ -групи від карбокціона (3).

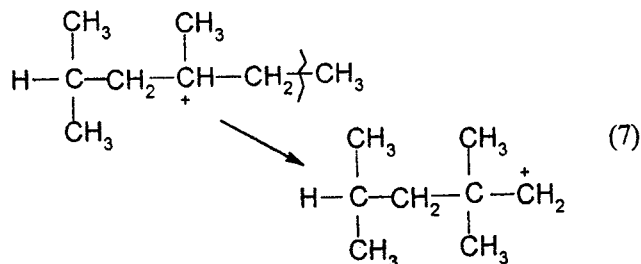
Утворення 2,2,4-ТМП на основі бутену-2 не вимагає попередньої трансформації первинного бутильного карбокціона до третинного, але першим карбокціоном, який утворюється під час взаємодії карбокціона (1) з бутеном-2, є прекурсор 2,4-ДМГ [7]



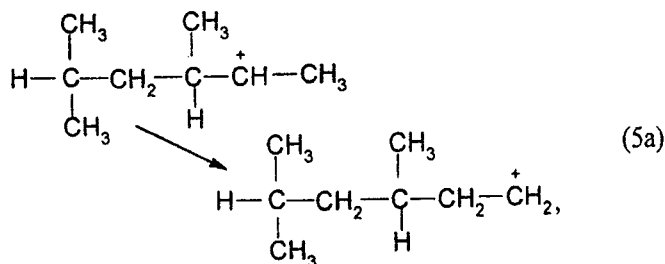
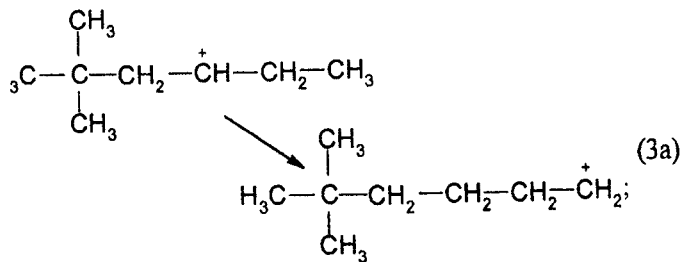
у якому для переходу у прекурсор 2,2,4-ТМП має відбутись внутрішньомолекулярний перенос водню



а відтак – знов-таки перенос термінальної  $\text{CH}_3$ -групи



Очевидно, за достатнього часу перебування інтермедіатів на активному центрі каталізатора усі розглянуті стадії встигають реалізуватись. Навпаки, у разі дуже обмеженої тривалості контакту реагуючих молекул з активними центрами, як це має місце під час алкілування у вакуумі, усі розглянуті внутрішньомолекулярні переноси не встигають здійснитись: скоріш, вони обмежуються лише водневим переносом після стадій (3) та (5)

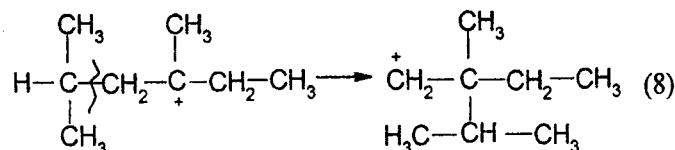


що виключає утворення 2,2,4-ТМП, а веде лише до диметилгексанів.

Таким чином, запропонований механізм [7], доповнений стадіями (3a) та (5a), дає змогу пояснити обидва найважливіші феномени вакуумного алкілування – відсутність 2,2,4-ТМП в алкілаті та великий вміст у ньому диметилгексанів.

Стосовно згаданого співвідношення 2,3,3- та 2,3,4-ТМП для варіантів вакуумного та проточноциркуляційного алкілування, то запропонований [7] механізм не дає явної переваги жодному з цих ізомерів.

Зокрема, 2,3,3-ТМП, згідно з цим механізмом, утворюється на основі прекурсора 2,4-ДМГ стадії (6) через переміщення ізопропільної групи до зарядженого атома вуглецю





## Particularities of zeolite catalyst isobutane with butenes alkylation product distribution when proceeding the reaction in vacuum

L.K. Patrylak, I.A. Manza, V.O. Ionin

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of NAS of Ukraine,  
1, Murmanskaya Str., Kyiv, 02094, Ukraine, Fax: (044) 573-25-52*

Butenes alkylation of isobutane for the first time in vacuum has been realized. In doing this one of the main alkylation products when realizing other conditions, i.e. 2,2,4-trimethylpentane has not been found, whereas the content of dimethylhexanes is approximately 10 times higher than their usual content in alkylates. The obtained results have been treated on the basis of new alkylation mechanism, which postulates the key role of primary carbocations at starting and final steps of emerging all trimethylbranched octane isomers as well as the leading role of dimethylheane precursors as the intermediates of expedient products.

**Вам потрібно знати октанове число бензину ?  
У Вас немає коштів на закупівлю установки УИТ-85 ?  
У Вас немає приміщення для моторної установки ?**

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України має унікальну, малогабаритну, просту в експлуатації, екологічно чисту лабораторну установку для експрес-аналізу детонаційної стійкості автомобільних бензинів і компонентів за моторним і дослідницьким методами.

Робота приладу ґрунтується на визначенні параметрів реакції холодно-полум'яного окиснення вуглеводневого палива в потоці повітря і у порівнянні теплових ефектів, спричинених продуктом дослідження і еталонною сумішшю.

Прилад дає змогу робити 80–100 аналізів за добу; потребує для аналізу менш ніж 10 г палива (2 мкг на один вимір). Прилад незамінний при рутинних вимірах октанового числа в умовах нафтопереробного заводу, науково-дослідної лабораторії та випробувальної лабораторії нафтобази.

Основні характеристики приладу:

- метод аналізу – метод холодно-полум'яного окиснення вуглеводневої сировини;
- межі виміру 50–100 октанових одиниць (о.о.);
- збіжність –  $\pm 0,5$  о.о.;
- час одного виміру – не більше 10 хв;
- час виходу приладу на режим для повторного аналізу – не більше 5 хв;
- час підготовки приладу до роботи – не більше 30 хв;
- час безупинної роботи – 8 год;
- маса – не більше 10 кг.

Прилад і методика виміру проходять атестацію в Українському центрі стандартизації і метрології на відповідність вимогам ДСТУ за моторним і дослідницьким методами.

Телефон: 559-71-30