

## АННОТАЦИЯ ПО ПРОЕКТУ

**Государственный контракт №14.740.11.0379 от 20 сентября 2010 г.**

**Тема:** «Каталитическое твердокислотное алкилирование изобутана олефинами в суб-и сверхкритических условиях»

**Исполнитель:** Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН)

**Ключевые слова:** гетерогенный катализ, сверхкритические условия, алкилирование, олигомеризация

### 1. Цель проекта

1. Задачей исследования по НИР гетерогенно-каталитического процесса алкилирования  $C_4$  смеси углеводородов является поиск катализаторов и условий эффективного проведения реакции взамен экологически вредному процессу жидкофазного алкилирования изобутана олефинами  $C_4$  с использованием концентрированных серной и фтористоводородной минеральных кислот.

2. Целью работы является изучение и разработка процесса твердокислотного каталитического алкилирования изобутана олефинами  $C_4$ , альтернативного крайне экологически вредному процессу жидкофазного алкилирования концентрированными минеральными кислотами. Установление влияния сверхкритических условий проведения реакции алкилирования на время жизни катализатора, его производительность по сравнению с традиционными газо-жидкостными условиями.

### 2. Основные результаты проекта

1) В проекте были поставлены и успешно решены следующие задачи:

- Проведено комплексное исследование реакции алкилирования изобутана бутенами в сверхкритических и традиционных (газо- и жидкофазных) условиях при температурах 100–160°C и давлениях 20–120 атм на твердокислотных катализаторах: сульфатированном оксиде циркония (SZ) и H-формах ультрастабильных цеолитов типа Y (H-USY) и морденит.

- Отработана методика проведения гетерогенно-каталитических реакций в сверхкритических условиях с использованием лабораторной установки проточного типа. Разработана схема полного анализа продуктов взаимодействия  $C_4$ -углеводородов изобутан-бутеновых смесей с использованием методов газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии. Установлен детальный состав образующихся продуктов по фракциям, определено соотношение насыщенных/ненасыщенных и изомерных углеводородов  $C_8$ .

- Показано увеличение продолжительности работы каталитических систем H-USY в исследованных реакциях в сверхкритических условиях по сравнению с традиционными. Обнаружена возможность регенерации катализатора в ходе эксперимента при переходе от жидкофазных к сверхкритическим условиям проведения реакции алкилирования.

- При алкилировании изобутана бутенами в сверхкритических условиях селективность по  $C_8$ -углеводородам составляла 30–40%. При использовании в качестве катализатора цеолита Y доля изомерных октанов в продуктах  $C_8$  достигала 100% в начале реакции и снижалась при дезактивации катализатора.

- Наибольшую стабильность в реакции алкилировании изобутана в сверхкритических условиях показал сульфатированный оксид циркония. При 150°C и 80 атм 100%-я конверсия бутенов сохранялась в течение 5 ч. В то же время дезактивация катализаторов H-USY происходила после нескольких часов работы. Обнаружено, что при проведении реакции в сверхкритических условиях повышение давления приводит к увеличению времени, в течение которого наблюдается полное превращение бутенов.

- Изучена параллельная алкилированию реакция олигомеризации бутенов обогащенной

олефинами изобутан-бутеновой смеси. Установлено повышение степени превращения в сверхкритических условиях при температуре 160°C и давлении 80 атм на твердокислотных катализаторах: сульфатированном оксиде циркония, H-форме ультрастабильного цеолитов типа Y по сравнению с жидкофазными условиями при температуре 120°C и давлении 80 атм. Показано, что доминирующей реакцией является димеризация бутенов, а реакция алкилирования изобутана не протекает. В результате побочных реакций наряду с образованием продуктов C<sub>8</sub> при каталитическом превращении изобутан-бутеновой смеси протекают реакции олигомеризации/крекинга с образованием продуктов C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> и C<sub>9</sub>+

- В реакции олигомеризации бутенов в сверхкритических условиях сульфатированный оксид циркония продемонстрировал значительно более высокую активность и стабильность по сравнению с цеолитным катализатором. Максимальная конверсия бутенов на SZ составляла более 95% (160°C, 80 атм), а в процессе эксперимента в течение 6 часов она уменьшилась до 80%. Степень превращения бутенов на H-USY в тех же условиях снизилась почти в 2 раза с 44 до 24%.

- Изучено изменение плотности среды реакционного объема с использованием волоконно-оптического денситометра. В результате изучения изменения плотности изобутан-бутеновых смесей до и после катализатора показано отсутствие влияния образующихся продуктов на плотность реакционной смеси. Определены корреляционные зависимости состояния реакционной среды от давления и температуры. Установлено, что экспериментальные данные по оптической рефракции в углеводородных смесях позволяют определять фазовые переходы и исследовать каталитические превращения в традиционных и сверхкритических условиях.

- На основании данных термогравиметрии и масс-спектрологии продуктов уплотнения закоксированных образцов катализаторов алкилирования после проведения реакции в сверхкритических условиях установлено образование и накопление полидиенов и родственных им соединений, и последующая их циклизация с формированием высокоустойчивых циклопентадиенильных и ароматических структур на поверхности твердокислотных катализаторов. Отмечено уменьшение содержания продуктов олигомеризации (легкий кокс) на поверхности катализатора при переходе от традиционных к сверхкритическим условиям проведения алкилирования изобутана. Подтверждена идентичность механизмов отравления катализаторов алкилирования в традиционных и сверхкритических условиях.

- С помощью термогравиметрического анализа показано, что более высокая стабильность работы сульфатированного оксида циркония по сравнению с цеолитными катализаторами связана с образованием меньшего количества продуктов уплотнения на его поверхности в процессе взаимодействия изобутана и бутенов в сверхкритических условиях. Степень закоксованности H-USY при алкилировании изобутана в сверхкритических условиях достигает 22%, а SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub> всего 3%.

- Проведено комплексное исследование физико-химических свойств использованных твердокислотных катализаторов алкилирования изобутана бутенами. Выполнено изучение сульфатированного оксида циркония и H-форм ультрастабильных цеолитов типа Y методами рентгено-фазового анализа (РФА), термогравиметрии (ТГ-ДТА), инфракрасной спектроскопии диффузного отражения (ИКСДО), термопрограммируемой десорбции аммиака (ТПД NH<sub>3</sub>).

2) За проект были созданы 3 экспериментальные установки для исследования гетерогенно-каталитических реакций в сверхкритических условиях в интервале температур 80-300°C и давлениях 0,1-20,0 МПа. На основании полученных результатов проекта были разработаны методы и методики проведения реакций гетерогенного катализа в сверхкритических условиях, позволивших эффективно воздействовать на активность, селективность и время жизни катализатора. Подготовлены и направлены в печать 13

статей. Разработаны программы 3 новых спецкурсов для внедрения результатов НИР в образовательный процесс.

3) Полученные результаты в экспериментальной части каталитических закономерностей алкилирования и олигомеризации бутенов изобутан-бутеновой смеси на твердокислотных катализаторах широкого ряда в зависимости от реакционных параметров – давления и температуры обладают несомненной новизной.

4) Исследования реакции алкилирования и олигомеризации бутенов изобутан-бутеновой смеси выполнены на мировом уровне.

### 3. Назначение и область применения результатов проекта (этапа проекта)

1) Результаты работы могут представлять научный и практический интерес в области химической науки, нефтехимии, производства высокоэффективных высокооктановых моторных топлив стандарта ЕВРО-4 и Евро-5, а также для групп исследователей, занимающихся следующими направлениями:

- проведение каталитических реакций в сверхкритических условиях;
- алкилирование изобутана легкими олефинами;
- каталитическое превращение углеводородов  $C_4$ ;
- решение проблемы дезактивации твердокислотных катализатора;
- исследование состояния реакционной среды.

2) В силу высокой практической значимости реакция алкилирования изобутана бутенами привлекает большое внимание технологов. Данная реакция является методом получения высокооктановых углеводородов, которые находят применение в качестве компонентов автомобильных топлив. Алкилат (набор углеводородов  $C_{5+}$ , основное содержание составляют изооктаны) характеризуется малым содержанием серы и ароматических углеводородов, что имеет высокое значение, т.к. максимальное содержание последних строго ограничено экологическими стандартами. Результаты НИР могут быть востребованы на предприятиях газо-нефтепереработки и топливо-энергетического комплекса для разработки и создания новых эффективных процессов алкилирования изобутана бутенами, характеризующихся высокой производительностью и стабильностью работы катализаторов. Превращения  $C_4$ -углеводородов в сверхкритическом состоянии может рассматриваться в качестве перспективных условий практической реализации данного процесса.

3) Поскольку задачей и целью исследования по НИР являлось изучение и разработка процесса твердокислотного каталитического алкилирования изобутана олефинами  $C_4$ , альтернативного крайне экологически вредному процессу жидкофазного алкилирования с использованием концентрированных серной и фтористоводородной минеральных кислот, то результаты могут быть использованы в разработке технических решений в получении компаундов высококачественных моторных топлив, удовлетворяющих европейским экологическим нормам.

4) Использование результатов НИР нефтегазохимии уменьшит техногенное воздействие на окружающую среду и, несомненно, повысит качество жизни.

5) Коммерциализация проектом не предусмотрена.

6) Получение заявок на патенты по РИД настоящего проекта не предусмотрены.

### 4. Достижения молодых исследователей – участников Проекта.

В проекте принимали участие около 20 молодых специалистов.

1. Коклин Алексей Евгеньевич; ИОХ РАН; Н.с.; К.х.н.
2. Худошин Андрей Григорьевич; ИОХ РАН; Н.с.; К.х.н.
3. Голубина Елена Владимировна; Химфак МГУ; доцент; К.х.н.
4. Райтман Екатерина Викторовна; Химфак МГУ; Н.с.; К.х.н.
5. Кустов Александр Леонидович; ИОХ РАН; аспирант.
6. Ерохин Александр Викторович; Химфак МГУ; аспирант.
7. Королев Юрий Александрович; ИОХ РАН; аспирант.

8. Покусаева Яна Андреевна; ИОХ РАН; аспирант.
9. Чан Во Минг; ГАНГ; аспирант.
10. Бенавенте Донайре Педро Сезарович; МГАТХТ; студент.
11. Козин Николай Юрьевич; Химфак МГУ; студент.
12. Мишанин Игорь Игоревич; Химфак МГУ; студент.
13. Кондратюк Алена Викторовна ; Химфак МГУ; студент.
14. Бок Татьяна Олеговна; Химфак МГУ; студент.
15. Крылов Иван Михайлович; Химфак МГУ; студент.
16. Данилов Павел Алексеевич; Химфак МГУ; студент.
17. Лобко Кристина Владимировна ; Химфак МГУ; студент.
18. Манисова Ольга Романовна ; Химфак МГУ; студент.

При непосредственном участии молодых исследователей в эксперименте, обсуждении результатов, обобщении удалось получить результаты по каталитическому алкилированию и олигомеризации бутенов изобутан-бутеновой смеси на твердокислотных катализаторах широкого ряда в зависимости от реакционных параметров – давления и температуры. Результаты соответствуют мировому уровню в области исследований гетерогенно-каталитических реакций. Это позволит молодым исследователям использовать полученные результаты в химической науке, научных исследованиях, образовательном процессе и практической нефтехимии и продолжить исследования в направлении исследований каталитических процессов и инновационной деятельности.

#### 5. **Опыт закрепления молодых исследователей – участников Проекта в области науки, образования и высоких технологий**

Из молодых специалистов, принимавших участие в проекте, Кустов Александр Леонидович, Ерохин Александр Викторович, Чан Во Минг будучи студентами поступили в очную аспирантуру, представили диссертации к защите. Студент МГАТХТ Бенавенте Донайре Педро Сезарович выполнил и защитил работу на степень бакалавра и поступил в магистратуру, продолжает работать по направлению исследования реакций в сверхкритических условиях. Королев Юрий Александрович, Чан Во Минг закончили очную аспирантуру и защитили кандидатские диссертации. Королев Юрий Александрович после окончания аспирантуры ИОХ, защиты кандидатской диссертации был зачислен на работу в ИОХ в качестве научного сотрудника.

#### 6. **Перспективы развития исследований.**

1) Коллектив НОЦ «Зеленая химия» готовит проект по 7-й рамочной Программе Евросоюза «Превращение лигносодержащих материалов в базовые топливные компаунды в сверхкритических средах» с партнерами стран Финляндии, Франции, Испании.

2) В рамках тематики исследований коллективом НОЦ «Зеленая химия» подписано соглашение №84-34 с Министерством образования и науки 2012 г. «Создание новых наноразмерных катализаторов».

3) Сотрудничество со странами ЕС и США, также с исследовательскими центрами фирм Шеврон, ВР может способствовать наибольшей отдаче для развития в России технологий в области исследования, а также для выхода российской продукции на региональные и глобальные рынки.

#### 7. **Сведения в табличном формате:**

Сведения о результатах интеллектуальной деятельности, полученных в ходе исполнения Государственного контракта	Приложение 1 к аннотации
Сведения о публикациях, выпущенных в ходе исполнения Государственного контракта	Приложение 2 к аннотации

Сведения о диссертациях, подготовленных в ходе исполнения Государственного контракта	Приложение 3 к аннотации
Сведения о выступлениях на конференциях, проведенных в ходе исполнения Государственного контракта	Приложение 4 к аннотации
Сведения о внедрении результатов проекта в образовательный процесс, полученных в ходе исполнения Государственного контракта	Приложение 5 к аннотации
Сведения об исполнителях Государственного контракта	Приложение 6 к аннотации

Руководитель работ по проекту

Вед.н.сотр., докт.хим.н.

\_\_\_\_\_ В.И. Богдан

Руководитель организации-исполнителя:

Директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН)

\_\_\_\_\_ М.П. Егоров

\_\_\_\_\_ 2012 г.

М.П.

**Отчет**  
**о достижении заданных значений Программных индикаторов и показателей**  
**выполнения работ по Государственному контракту от «20» сентября 2010 г. № 14.740.11.0379,**  
**за 5 этап 2012 года**  
**Шифр заявки «2010-1.1-134-134-023»**

№ показателя	Наименование программных индикаторов	Требование Государственного контракта			Достигнуто к началу этапа	Приращение за отчетный этап	Достигнуто на конец отчетного этапа
		Ед. изм.	Значение	Срок достижения			
И.1.1.1	Количество кандидатов наук – исполнителей НИР, представивших докторские диссертации в диссертационный совет	чел.	1	11/15/2012	1	1	1
И.1.1.2	Количество аспирантов – исполнителей НИР, представивших кандидатские диссертации в диссертационный совет	чел.	3	11/15/2012	2	1	3
И.1.1.3	Количество студентов, аспирантов, докторантов и молодых исследователей, закрепленных в сфере науки, образования и высоких технологий (зачисленных в аспирантуру или принятых на работу в учреждения высшего профессионального образования, научные организации, предприятия оборонно-промышленного комплекса, энергетической, авиационно-космической, атомной отраслей и иных приоритетных для Российской Федерации отраслей промышленности) в период выполнения НИР	чел.	6	11/15/2012	4	2	6
И.1.1.4	Количество исследователей – исполнителей НИР, результаты работы которых в рамках НИР опубликованы в высокорейтинговых российских и зарубежных журналах	чел.	1	11/15/2012	2	3	5
№ показателя	Наименование программных показателей	Требование Государственного контракта			Достигнуто к началу этапа	Приращение за отчетный этап	Достигнуто на конец отчетного этапа
		Ед. изм.	Значение	Срок достижения			
П.1.1.1	Количество докторов наук – исполнителей НИР, работающих в научной или образовательной организации на полную ставку, принявших участие в работах в течение всего срока реализации НИР	чел.	2	11/15/2012	3	0	3
П.1.1.2	Количество молодых кандидатов наук – исполнителей НИР, работающих в научной или образовательной организации на полную ставку, принявших участие в работах в течение всего срока реализации НИР	чел.	3	11/15/2012	3	0	3
П.1.1.3	Количество аспирантов, принявших участие в работах в течение всего срока реализации НИР	чел.	3	11/15/2012	4	0	4
П.1.1.4	Количество студентов, принявших участие в работах в течение всего срока реализации НИР	чел.	4	11/15/2012	5	3	8
П.1.1.5	Доля привлеченных на реализацию НИР внебюджетных средств от объема средств федерального бюджета	%	20.8%	11/15/2012	20.0%	0.8%	20.8%
П.1.1.6	Доля фонда оплаты труда молодых участников НИР (молодых кандидатов наук, аспирантов и студентов) в общем объеме фонда оплаты труда по НИР	%	50.0%	11/15/2012	55.0%	4.1%	59.1%
№ показателя	Наименование программных показателей и индикаторов (в целом по организации - исполнителю НИР)	Требование Государственного контракта			На начало этапа	Изменение за отчетный этап	На конец отчетного этапа
		Ед. изм.	Значение	Срок достижения			
Ц 1.1	Общая численность научных сотрудников организации	чел.			473	0	473
Ц 1.2	Численность научных сотрудников организации в возрасте 30 - 39 лет (включительно)	чел.			83	0	83
Ц 3.1	Общая численность ППС организации	чел.			62	0	62
Ц 3.2	Численность ППС в возрасте до 39 лет (включительно)	чел.			23	0	23
Ц 4.1	Численность научных сотрудников организации в возрасте до 39 лет (включительно)	чел.			156	0	156
Ц 4.2	Численность научных сотрудников организации - докторов наук до 39 лет (включительно)	чел.			3	0	3
Ц 4.3	Численность научных сотрудников организации - кандидатов наук до 39 лет (включительно)	чел.			44	0	44
Ц 5.2	Численность ППС организации - докторов наук	чел.			32	0	32
Ц 5.3	Численность ППС организации - кандидатов наук	чел.			30	0	30
Ц 6.1	Количество аспирантов, принявших участие в работах по данной НИР (на основе П.1.1.3.)	чел.	3	11/15/2012	4	0	4
Ц 6.2	Количество аспирантов, принявших участие в работах по данной НИР, представивших диссертации в диссертационный совет (на основе И.1.1.2) (нарастающим итогом с начала реализации НИР)	чел.	3	11/15/2012	2	1	3
Ц 6.3	Количество докторантов, принявших участие в работах по данной НИР (выборка П.1.1.2. в статусе докторантов)	чел.	1	11/15/2012	1	0	1
Ц 6.4	Количество докторантов, принявших участие в работах по данной НИР, представивших диссертации в диссертационный совет (выборка П.1.1.2. и И.1.1. в статусе докторантов) (нарастающим итогом с начала реализации НИР)	чел.	1	11/15/2012	1	0	1
Ц 9.1	Количество исследователей - исполнителей данной НИР (научных сотрудников, ППС, аспирантов) (без учета студентов)	чел.	10	11/15/2012	12	3	15
Ц 9.2	Количество исследователей - исполнителей данной НИР (научных сотрудников, ППС, аспирантов), результаты работы которых в рамках данной НИР опубликованы в высокорейтинговых российских и зарубежных журналах (Web of Science, Scopus, Российский индекс цитирования) (нарастающим итогом)	чел.	1	11/15/2012	2	3	5

Дата отчета: 15.10.2012 г.

Директор ИОХ РАН, академик РАН

\_\_\_\_\_ (Егоров М.П.)  
подпись Ф.И.О.

(М.П.)