

## Abstract

*A. T. Massenova, L. R. Sassykova, Zh. T. Basheva, A. Z. Abilmagzhanov, D. Sh. Kassenova,  
M. K. Kalykberdyev, E. A. Baitazzin, A. Ussenov, O. Frolova*

(JSC «D. V. Sokolsky institute of organic catalysis and electrochemistry», Almaty, Kazakhstan)

## HYDROGENATION OF AROMATIC HYDROCARBONS IN GASOLINES ON THE SELECTIVE SUPPORTED CATALYSTS

**Keywords:** hydrogenation, aromatic hydrocarbons, platinum metals, catalyst.

For hydrogenation of gasolines mono-and bimetallic катализитические systems on the basis of metals of platinum group with the various maintenance of active metals (from 0,5 weight of % and above) are synthesised. Hydrogenation of gasolines, namely benzene, toluene, iso-propilbenzene and cumene is studied at the elevated pressure of hydrogen and various temperatures of process. Optimum conditions (1–5 atm and temperature 30–50 °C) for hydrogenation of benzene, toluene, iso-propilbenzene and cumene, containing in gasoline are selected.

УДК 542.941.5:547.546

*А. Т. МАСЕНОВА, Л. Р. САСЫКОВА, Ж. Т. БАШЕВА,  
А. З. АБИЛЬМАГЖАНОВ, Д. Ш. КАСЕНОВА, М. КАЛЫКБЕРДИЕВ,  
Е. БАЙТАЗИН, А. УСЕНОВ, О. А. ФРОЛОВА*

(АО «Институт органического катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского», Алматы, Казахстан)

## ГИДРИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В БЕНЗИНАХ НА СЕЛЕКТИВНЫХ НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

**Аннотация.** Для гидрирования бензинов синтезированы моно- и биметаллические катализитические системы на основе металлов платиновой группы с различным содержанием активных металлов (от 0,5 вес % и выше). Изучено гидрирование бензинов, а именно бензола, толуола, изо-пропилбензола и кумола при повышенном давлении водорода и различных температурах процесса. Подобраны оптимальные условия (1-5 атм и температура 30–50 °C) для гидрирования бензола, толуола, изо-пропилбензола и кумола, содержащихся в бензине.

**Ключевые слова:** гидрирование, ароматические углеводороды, платиновые металлы, катализатор.

**Тірек сөздер:** гидрлеу, хош істі көмірсүткөтер, платиналы металдар, катализатор.

**Keywords:** hydrogenation, aromatic hydrocarbons, platinum metals, catalyst.

**Введение.** Процесс гидрирования ароматических углеводородов играет важную роль в нефтехимии, так как в связи с ужесточением экологических законов содержание бензола и других ароматических углеводородов в топливах должно быть снижено. Ароматические углеводороды топлив способствуют науглероживанию в системе сгорания двигателя, что приводит к увеличению содержания в отработавших газах  $\text{NO}_x$ .

Снижение доли ароматических углеводородов в нефтях и нефтепродуктах может быть достигнуто гидрированием ароматических углеводородов, позволяющие изменить химическую структуру углеводородов в нужном направлении. Разработка и внедрение технологии гидродеароматизации топливных фракций нефти и топлив улучшит эксплуатационные свойства отечественных бензинов и экологическую обстановку в Республике.

В процессе гидрирования прямогонных бензиновых дистиллятов в присутствии высокоэффективных катализаторов, обеспечивающих гидрирование бензола и полициклических ароматических углеводородов, улучшаются эксплуатационные характеристики нефтяных топлив и сырья для нефтехимической переработки [1-8].

В нефтеперерабатывающей промышленности гидрогенизационные процессы осуществляют в жестких условиях (высокие температура и давление водорода) на металло-оксидных катализаторах, где в качестве металла используют  $\text{Co}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{W}$  и другие переходные металлы. Самыми эффективными и селективными катализаторами для реакций гидро-дегидрогенизации являются каталитические системы на основе металлов платиновой группы прежде всего  $\text{Pt}$ ,  $\text{Pd}$ ,  $\text{Rh}$  и  $\text{Ru}$ .

Целью работы является синтез селективных катализаторов для гидрирования бензола, толуола, изопропилбензола и кумола, содержащихся в бензиновых фракциях для получения топлив, соответствующих международным стандартам.

### Экспериментальная часть

Эксперименты проводились на кинетической установке высокого давления (КУВД), состоящей из усовершенствованного автоклава Вишневского с интенсивным перемешиванием и измерительной части. Эксперимент проводили в изобарно-изотермическом режиме.

В работе использовались катализаторы на основе  $\text{Pd}$ ,  $\text{Rh}$ ,  $\text{Pt}$  и  $\text{Ru}$  на различных носителях:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , сибунит, уголь, цеолиты, алюмосиликат,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  с различным содержанием активных металлов (от 0,5 вес % и выше): моно- и биметаллические каталитические системы на основе  $\text{Pt}$ ,  $\text{Pd}$ ,  $\text{Rh}$ ,  $\text{Ru}$  с различным атомным соотношением металлов от 9:1 до 1:9 ( $\Sigma\text{Me} =$  от 0,5 до 5 мас%).

Анализ исходных соединений и продуктов реакции проводили на хроматографе КРИСТАЛЛЮКС 4000М: колонка Zebron ZB-1, заполненная диметилсилоксаном, длина колонки 30мм, диаметр колонки 0,53 мм.

### Результаты исследований и их обсуждение

Исследовано гидрирование бензола, толуола, изопропилбензола и кумола, содержащихся в бензинах, на моно- и биметаллических катализаторах. Монометаллические катализаторы на основе платиновых металлов (таблица 1) проявляли разную активность и селективность при гидрировании ароматических соединений в стабильном бензине, взятом с ТОО АНПЗ. Наибольшая скорость реакции гидрирования наблюдается на  $\text{Pt}$ - и  $\text{Pd}$ -катализаторах (таблица 1).

Таблица 1 – Гидрирование стабильного бензина на 2%-ных катализаторах на основе металлов 8 группы, давление водорода 15 атм,  $T = 100^\circ\text{C}$ ,  $q_{\text{кат-ра}} = 0,2$  г

| № п/п | Катализатор                       | Продолжительность процесса, мин | Скорость, моль/мин |
|-------|-----------------------------------|---------------------------------|--------------------|
| 1     | $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ | 58                              | 34,2               |
| 2     | $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ | 76                              | 28,2               |
| 3     | $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ | 82                              | 23,7               |
| 4     | $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ | 98                              | 12,2               |

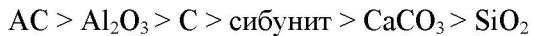
По скорости катализаторы образуют ряд: Pt > Pd > Rh >> Ru. Максимальная активность, минимальная продолжительность процесса на 5% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Исследовано влияние природы носителя на скорость реакции гидрирования стабильного бензина на монометаллических катализаторах (таблица 2). Установлено, что наибольшую активность при гидрировании проявили катализаторы, нанесенные на алюмосиликат, разные модификации Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub>, причем для разных по природе металлов оптимальными являются разные носители. Так если для Pt и Pd-катализаторов наиболее активны нанесенные на алюмосиликат и оксиды алюминия, то для Rh-катализаторов – нанесенные на оксид кремния.

Таблица 2 – Влияние природы носителя Pt-катализатора на гидрирование стабильного бензина при 15 атм и 100 °C.

| Носитель                         | Продолжительность процесса, мин | Скорость, ммоль/мин |
|----------------------------------|---------------------------------|---------------------|
| C                                | 73                              | 27,9                |
| SiO <sub>2</sub>                 | 74                              | 25,8                |
| γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 58                              | 34,2                |
| Сибунит                          | 84                              | 26,7                |
| Алюмосиликат (AC)                | 44                              | 36,8                |
| CaCO <sub>3</sub>                | 76                              | 24,7                |

На всех катализаторах соблюдается, в основном, следующая зависимость скорости реакции и выходов нафтенов:



Необходимо отметить, что в ряду носителей, за исключением угля, скорость реакции коррелирует с уменьшением кислотности носителя. На цеолитных носителях в продуктах реакции обнаружены продукты процесса крекинга – раскрытия ароматического кольца (до 5%).

Установлено, что биметаллические катализаторы на основе металлов VIII группы проявляют более высокую активность, чем монометаллические. Среди них максимальная скорость и минимальная продолжительность процесса наблюдаются на Pt-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Pt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (таблица 3).

По уменьшению скорости реакции катализаторы расположены в ряд:



Таблица 3 – Гидрирование стабильного бензина на биметаллических катализаторах на основе металлов 8 группы в этаноле при 15 атм и 100 °C

| Катализатор                                | Продолжительность процесса, мин | Скорость, моль/мин |
|--|---------------------------------|--------------------|
| Pt-Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2:8) | 29                              | 49,8               |
| Rh-Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2:8) | 47                              | 42,1               |
| Ru-Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2:8) | 56                              | 35,2               |
| Pt-Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2:8) | 31                              | 49,2               |
| Pt-Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2:8) | 51                              | 38,4               |

Увеличение температуры в интервале 25-120°C при давлении 15 атм повышает скорость реакции (таблица 4). Кажущаяся энергия активации, рассчитанная по уравнению Аррениуса и из зависимости lg k от 1/T в исследуемом интервале температур составляет 65,0 кДж/моль.

Наилучшими оказались катализаторы с соотношением Pt:Pd = 2-8 и 1-9, так как именно на них наблюдаются максимальные скорости и минимальные продолжительности процесса. Как следует из результатов термопрограммированной десорбции водорода (ТПД), в случае смешанных металлических катализаторов на носителях сохраняется число форм сорбированного водорода, характерных для каждого из компонентов, а количественные соотношения между ними претерпевают значительные изменения при варировании состава. Так, водород, десорбированный с платина-пallадиевых катализаторов на оксидах алюминия, выделяется в виде двух форм: растворенный – и прочно адсорбированный. Растворимость водорода уменьшается с увеличением

Таблица 4 – Влияние давления водорода и температуры на скорость и продолжительность гидрирования стабильного бензина на Pd-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

| Параметр | Продолжительность процесса, мин | Скорость, моль/мин |
|----------|---------------------------------|--------------------|
| 5 атм    | 45                              | 37,9               |
| 10 атм   | 30                              | 48,5               |
| 40 атм   | 23                              | 56,7               |
| 60 атм   | 15                              | 65,1               |
| 25°C     | 29                              | 49,8               |
| 70°C     | 25                              | 56,9               |
| 120°C    | 15                              | 65,0               |

количества платины в сплаве и при 30 ат.% Pt равна нулю. Термодесорбционные данные показывают преимущественное присутствие однородного водорода, десорбирующегося при 495–500 К, и незначительный пик водорода при 680К. Для гидрирования ароматических соединений, как и для многих реакций гидрогенизации, максимум активности наблюдается при небольшом содержании платины – 10–20% относительно палладия.

В работе была исследована стабильность катализаторов. На катализаторе Pt-Pd(9:1)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> было проведено многократное восстановление бензола. Первые 3 навески бензина гидрировались без изменения активности катализатора. Далее, с каждой навеской активность уменьшается на 5–10%. После 7–8 загрузки бензола активность резко уменьшилась. Полученные данные говорят о долгосрочной службе катализатора. По-видимому, продукты реакции десорбируются с поверхности катализатора и освобождают ее для следующей навески бензола. Результаты эксперимента свидетельствуют о достаточно легкой регенерации синтезированных катализаторов.

На наиболее активном катализаторе состава Pt-Rh- и Pd-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и оптимальные условия (20–40 атм и 25–100 °C) было проведено испытание 2 бензиновых фракций: 1 – гидрогенизат бензин, 2 – стабильный катализат, полученные из ТОО «Атырауский нефтеперерабатывающий завод».

В таблице 5 приведены данные по содержанию бензола, толуола и кумола в бензинах исходных фракций и после гидрирования на Rh-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Таблица 5 – Состав бензиновой фракции исходных и после гидрирования на катализаторе Rh-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 30 атм и 25 °C

| Наименование образца            | Содержание определяемого показателя, масс. % |        |        |       |
|---------------------------------|--|--------|--------|-------|
|                                 | Ароматика                                    | Бензол | Толуол | Кумол |
| Гидрогенизат бензин (исходный)  | 13,70  | 2,22   | 5,66   | 3,44  |
| После гидрирования              | 2,26   | –      | 0,12   | 0,2   |
| Стабильный катализат (исходный) | 51,5   | 4,53   | 9,89   | 5,67  |
| После гидрирования              | 22,96  | 0,15   | 0,78   | 0,48  |

В исходном гидрогенизате было 2,22 % бензола, после гидрирования бензола не обнаружено в катализате, т.е. он полностью прогидрировался. Содержание ароматики в исходном бензине было 13,70 %, после гидрирования стало 2,26 %.

Таким образом, проведены исследования по гидрированию бензола, толуола и кумола, содержащихся в бензинах ТОО АНПЗ, на моно- и биметаллических катализаторах на основе металлов 8 группы на различных носителях в интервале температур 25–200 °C и давлений 5–40 атм. Показано, что в результате реакции бензол был полностью удален из бензина, содержание ароматики, толуола и кумола значительно снизилось – на 90–98%.

## ЛИТЕРАТУРА

- 1 Юркина О.В., Краев Ю.Л., де Векки А.В. Гидродеароматизация керосиновых фракций // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2003. – № 1. – С. 24-26.
- 2 Юркина О.В., Краев Ю.Л. Гидрирование ароматических углеводородов средних нефтяных дистиллятов на палладийсодержащих катализаторах // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2002. – № 11. – С. 8-11.
- 3 Ito K., Kurokawa H., Ohshima M. Etc. Hydrogenation of naphthalene in the presence of dimethyldisulfide over titania- and alumina-supported Pd-Pt bimetallic catalysts // Advanced Catalytic Science and Technology: 4<sup>th</sup> Conf., Tokyo s, 14-19 July, 02. – Tokyo, 2002. – Р. 374.
- 4 Гальперин Л.Б., Федоров А.П., Маслянский Г.Н. и др. Одностадийный процесс гидродеароматизации реактивных топлив // Химия и технология топлив и масел. – 1974. – № 11. – С. 42.
- 5 Пат. 3824181 США. Термостабильное реагентное топливо // Стгаффер Н.С., Титмус Р.А., Мухчи Дж.Р. Опубл. 06.08.1973. – РЖХим. – 1975. – Т. 5. – П 220.
- 6 Пат. 3649703 США Гидрогенизация ароматических углеводородов // Рауш Р.Е. Опубл. 10.08.1970. – РЖХим. – 1973. – Т. 1. – П 133.
- 7 YasudaY., Kameoka T., Sato T. Et. Sulfur tolerant Pd-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for aromatic hydrogenation // Appl.Catalysis. A. – 1999. – Vol. 185. – Р. 199-201.
- 8 Нефедов Б.К., Радченко Е.Д., Алиев Р.Р. Катализаторы процессов углубленной переработки нефти. – М.: Химия, 1992. – 265 с.

## REFERENCES

- 1 Jurkina O.V., Kraev Ju.L., de Vekki A.V. Gidrodearomatizacija kerosinovyh frakcij. Neftepererabotka i neftehimija. 2003. N 1. S. 24-26.
- 2 Jurkina O.V., Kraev Ju.L. Gidrirovaniye aromaticheskikh uglevodorodov srednih nefjtjanyh distilljatov na palladijsoderzhashhih katalizatorah. Neftepererabotka i neftehimija. 2002. N 11. S. 8-11.
- 3 Ito K., Kurokawa H., Ohshima M. Etc. Hydrogenation of naphthalene in the presence of dimethyldisulfide over titania- and alumina-supported Pd-Pt bimetallic catalysts. Advanced Catalytic Science and Technology: 4th Conf., Tokyo s, 14-19 July, 02. Tokyo, 2002. P. 374.
- 4 Gal'perin L.B., Fedorov A.P., Masljanskij G.N. i dr. Odnostadijnyj process gidrodearomatizacii reaktivnyh topliv. Himija i tehnologija topliv i masel. 1974. N 11. S. 42.
- 5 Pat. 3824181 SShA. Termostabil'noe reaktivnoe toplivo. Stauffer N.S., Titmus R.A., Muhchi Dzh.R. opubl. 06.08.1973. RZhHim. 1975. T. 5. P 220.
- 6 Pat. 3649703 SShA Gidrogenizacija aromaticheskikh uglevodorodov. Raush R.E. Opubl. 10.08.1970. RZhHim. 1973. T. 1. P 133.
- 7 YasudaY., Kameoka T., Sato T. Et. Sulfur tolerant Pd-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for aromatic hydrogenation. Appl.Catalysis. A. 1999. Vol. 185. P. 199-201.
- 8 Nefedov B.K., Radchenko E.D., Aliev R.R. Katalizatory processov uglublennoj pererabotki nefti. M.: Himija, 1992. 265 s.

## Резюме

*A. Т. Масенова, Л. Р. Сасыкова, Ж. Т. Башева, А. З. Әбілмағжанов, Д. Ш. Қасенова,  
М. К. Қалықбердиев, Е. А. Баттазин, А. К. Усенов, О. Фролова*

(Д. В. Сокольский атындағы Органикалық катализ және электрохимия институты, Алматы, Қазақстан)

### БЕНЗИНДЕГІ ЖОШ ИСТИ КӨМІРСҮТЕКТЕРДІ СЕЛЕКТИВТІ ҚОНДЫРЫЛҒАН КАТАЛИЗАТОРЛАРДА ГИДРЛЕУ

Бензинді гидрлеу үшін платина топтағы металдар негізінде құрамында түрлі белсенді металдар бар (салмағы 0,5 % және жоғары) моно- және биметалды катализаторлар синтезделген. Процесте түрлі температурада және жоғары сутек қысымда бензинді бензолды, толуолды, изо-пропилбензолды және кумолды тотықтыру аныкталды. Хош исти көмірсүтектермен 90–100% дейін және бензолды, толуолды, изо-пропилбензолды және кумолды гидрлеуде онтайлы шарттары (1–5 атм және температура 30–50 °C) аныкталды.

**Тірек сөздер:** гидрлеу, хош исти көмірсүтектер, платиналы металдар, катализатор.

Поступила 04.07.2014 г.