

УДК: 541.128.13:547.21

A.T. МАСЕНОВА

ГИДРИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫХ ТОПЛИВ

Исследовано гидрирование бензола, толуола и тетралина на нанесенных Pd-катализаторах. Установлено, что биметаллический Pt-Pd/ Al_2O_3 катализатор проявил наивысшую скорость реакции, конверсию ароматического углеводорода и выход нафтено-углеводорода.

Технический прогресс в различных областях машиностроения, эксплуатации машин и законы по охране биосферы ужесточают требования к качеству топлив и масел. Непрерывно ухудшающаяся экологическая обстановка в мире диктует необходимость эксплуатации экологически чистого и качественного топлива. Качество топлив в значительной степени зависит от углеводородного состава. Ароматические углеводороды в топливах представлены моноароматическими соединениями: бензол, толуол, изомеры ксиола, и полиароматическими – нафталин, тетралин, бензпирен и другие конденсированные ароматические соединения. Повышенное содержание ароматических углеводородов, особенно бициклических, приводит к понижению скорости и полноты сгорания топлива, способствует науглероживанию в системе сгорания двигателя. Согласно спецификациям EURO-4, предельное значение содержания ароматических углеводородов должно быть менее 35%, а бензола – менее 1% [1]. В Казахстане содержание бензола в бензинах превышает 5%, а ароматических углеводородов 55%.

Одним из методов улучшения эксплуатационных свойств топлив, в частности бензина и дизельных топлив, является их гидродеароматизация, которая заключается в процессе гидрирования бензола и полициклических ароматических углеводородов.

В нефтепереработке гидрогенизационные процессы осуществляют в жестких условиях (высокие температура и давление водорода) на металл-оксидных катализаторах, где металл – это Co, Mo, Ni, Cu, W и другие переходные металлы. Но самыми лучшими катализаторами для реакций гидрогенизации по активности и селективности являются благородные металлы, прежде всего Pt, Pd, Rh и Ru [2-5].

Целью настоящей работы является исследование гидрирования бензола, толуола, тетралина на нанесенных катализаторах (2.0%) на основе Pd в жидкой фазе.

Эксперимент проводился в автоклаве в изобарно-изотермических условиях, обеспечивающих протекание процесса во внешнекинетической области, в интервале температур 303-373 К и давлений водорода 0,5-5,0 МПа. Анализ продуктов реакции проводился ИК-спектроскопическим и газо-хроматографическим методами. Катализаторы готовились осаждением водных растворов солей Pd на носитель, после чего катализаторы отмывались и восстанавливались водородом при 573К. В качестве носителей были использованы $\text{r-Al}_2\text{O}_3$. Катализаторы были исследованы методами электронной микроскопии и термопрограммированной десорбции водорода (ТПД).

Монометаллические катализаторы проявляли разную активность и селективность при гидрировании ароматических соединений. На Ru-катализаторах протекает неполное восстановление бензольного кольца – процесс заканчивается на образовании циклоолефина, в случае бензола – циклогексена, выход циклогексана достигает всего лишь 40%.

На металлах Pd, Pt, Rh с разной скоростью и степенью конверсии ароматическое кольцо гидрируется до циклоалканов. Наибольшая начальная скорость реакции гидрирования ароматических углеводородов, в частности бензола, наблюдается на Pt-катализаторе, тогда как стабильность выше на Rh-катализаторах (Табл. 1). Конверсия бензола и выход циклогексана также максимальны на Pd/ Al_2O_3 .

По скорости реакции и выходу циклогексана металлы 8 группы можно расположить в следующий ряд:

$$\text{Pt} > \text{Pd} > \text{Rh} \gg \text{Ru}$$

Таблица 1. Гидрирование ароматических углеводородов на различных катализаторах

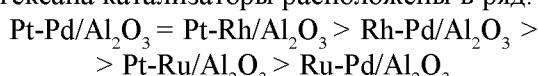
Катализатор	Соединение	Конверсия, %	Выход циклогексана, %
Pt/ Al_2O_3 (2.0%)	бензол	75	74
Pd/ Al_2O_3 (2.0%)	бензол	76	75
Rh/ Al_2O_3 (2.0%)	бензол	72	65
Ru/ Al_2O_3 (2.0%)	бензол	60	40+15(цикло-гексен)
Pt-Pd/ Al_2O_3 (2:8) У2.0%	бензол	90	88
Rh-Pd/ Al_2O_3 (2:8) У2.0%	бензол	78	73
Ru-Pd/ Al_2O_3 (2:8) У2.0%	бензол	70	62
Pt-Rh/ Al_2O_3 (2:8) У2.0%	бензол	91	88
Pt-Ru/ Al_2O_3 (2:8) У2.0%	бензол	81	75
Pt-Pd/ Al_2O_3 (2:8) У2.0%	толуол	91	89
Pt-Pd/ Al_2O_3 (2:8) У2.0%	тетралин	42	32

Таблица 2. Катализаторы с разным соотношением Pt:Pd при гидрировании бензола

Катализатор	Конверсия, %	Выход циклогексана, %	$T_{\text{дес H}_2}$, К
Pt:Pd (9:1)	85	81	
Pt:Pd (8:2)	69	60	
Pt:Pd (7:3)	72	61	
Pt:Pd (6:4)	72	64	
Pt:Pd (5:5)	74	65	
Pt:Pd (4:6)	76	69	495, 693
Pt:Pd (3:7)	77	70	505, 675
Pt:Pd (2:8)	80	75	500,675(мало)
Pt:Pd (1:9)	82	76	495,685(мало)

Биметаллические катализаторы проявили более высокую активность, чем монометаллические. Среди них максимальные конверсия 91% и выход нафтенового углеводорода 88% наблюдается на Pt-Pd/ Al_2O_3 и Pt-Rh/ Al_2O_3 (Таблица 1).

По скорости, конверсии бензола и выходу циклогексана катализаторы расположены в ряд:

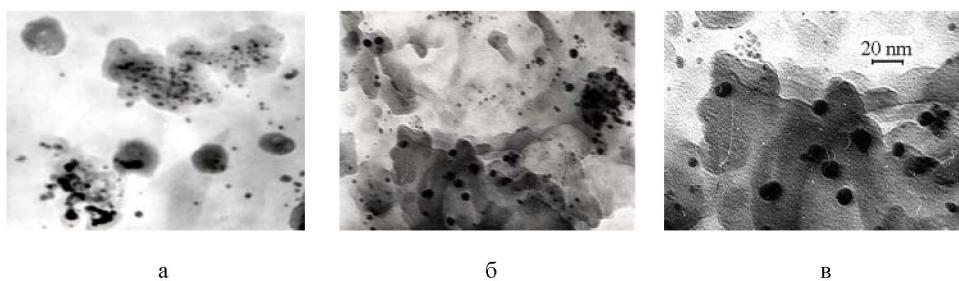


Для наиболее актиного катализатора исследовалось влияние соотношения платины к палладию (Pt:Pd от 1:9 до 9:1) на конверсию, селективность и выход продуктов реакции. В системе Pt-Pd компоненты подобны по электронной структуре: имеют свободные s- и d-уровни, способны образовывать непрерывный ряд твердых растворов. Смешанный платина-палладиевый катализатор обладает большей адсорбционной способностью по отношению к водороду, чем платина и палладий по отдельности. При изменении соотношения платина-палладий в катализаторе изменяются соотношение форм растворенного и адсорбированного водорода: с увеличением содержания платины уменьшается количество растворенного водорода и при 3:7 растворимость водо-

рода становится равной нулю; возрастает количество адсорбированного водорода и уменьшается энергия связи H—Ме.

По данным ТПД (таблица 2) водород, десорбированный с платина-палладиевых катализаторов на окиси алюминия, выделяется в виде двух форм: растворенный и прочно адсорбированный. Значительное падение выхода циклогексана Pt-Pd-катализаторов с ростом содержания платины можно объяснить резким увеличением доли прочно связанного водорода ($T_{\text{дес}} = 523-773$ К) при соотношении 5:5. Известно, что прочно связанный с поверхностью катализатора водород не принимает участия в реакции. При больших содержаниях платины скорость реакции возрастает за счет того, что электронная конфигурация Pt-Pd-сплава приближается к электронному строению платины – одному из активных элементов группы платиноидов в гидрировании ароматических соединений.

Наилучшим катализатором оказался с соотношением Pt:Pd = 2:8 и 1:9. Термодесорбционные данные показывают однородный водород десорбирующийся при 495-500К и незначительный пик при 680К.

Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки образцов катализаторов: а – Pt/Al₂O₃, б – Pd/Al₂O₃, в – Pt-Pd/Al₂O₃Таблица 3. Гидрирование бензола на Pt-Pd/Al₂O₃ при различных давлениях водорода и температурах

Условия	0.5МПа	1.0МПа	4.0МПа	6.0МПа	293К	343К	393К
Конверсия, %	92	94	97	99	92	96	99
Выход циклогексана, %	89	91	94	96	89	92	95

Таблица 4. Гидрирование бензина и дизельного топлива на Pt-Pd/Al₂O₃

Топливо	Плотность, кг/м ³ , до	Плотность, кг/м ³ , после	Содержание ароматики%, до	Содержание ароматики%, после
Бензин-риформат	784	770	48	12
Дизельное топливо, 0.5 МПа	875	858	50-55	16
Дизельное топливо, 2.0 МПа	875	850	50-55	12
Дизельное топливо, 6.0 МПа	875	846	50-55	10

По реакционноспособности гидрируемые вещества располагаются в следующий ряд: толуол > бензол > тетралин. Этот ряд коррелирует с адсорбционной способностью углеводородов, которые на поверхности Pt-металлов образуют прочные комплексы, не сопровождающиеся разрывом углерод-углеродных связей [6]. Исключением в этом ряду является бензол, активация которого требует дополнительных усилий.

В таблице 2 приведены данные по влиянию температуры и давления водорода, в основном, по бензолу, но для его гомологов эти закономерности сохраняются. С ростом давления водорода как конверсия, так и выход циклогексана повышаются от 92 до 99% и от 89 до 96% соответственно. Изменение температуры от 293 до 393К также увеличивает эти показатели до 99% и 95%.

Методом электронной микроскопии исследовались катализаторы Pt/Al₂O₃, Pd/Al₂O₃ и Pt-Pd/Al₂O₃. Сравнение частиц катализаторов показало (рис. 1), что на самом эффективном Pt-Pd/Al₂O₃ катализаторе частицы размером 20нм расположены равномерно на его поверхности.

Этот же катализатор был испытан в процес-

се гидродеароматизации бензина-риформата и одной фракции дизельного топлива Шымкентского НПЗ (табл.4). Гидрирование этих топлив снижает содержание ароматических углеводородов для бензола с 48 до 12%, а для дизельного топлива с 50-55 до 10%. Минимальное их содержание 10% достигается при повышении давления водорода до 6 МПа.

Таким образом, наилучшим катализатором оказался Pt:Pd/Al₂O₃ с соотношением = 2:8 и 1:9. Этот катализатор оказался эффективным при обработке бензина и дизельного топлива.

ЛИТЕРАТУРА

1. Виттер А.Б., Ермолаев М.В. Всемирная топливная картина//Нефтепереработка и нефтехимия. 1999. № 6. С. 50-55.
2. Юркина О.В., Краев Ю.Л., де Векки А.В. Гидродеароматизация керосиновых фракций//Нефтепереработка и нефтехимия. 2003. № 1. С. 24-26.
3. Хавкин В.А., Каминский Э.Ф., Гуляева Л.А. и др. Деароматизация дизельных топлив//Катализ в промышленности. 2002. № 4. С. 19-28.
4. Юркина О.В., Краев Ю.Л. Гидрирование ароматических углеводородов средних нефтяных дистиллятов на палладийсодержащих катализаторах. //Нефтепереработка и нефтехимия. 2002. № 11. С. 8-11.

5. Ito K., Kurokava H., Ohshima M. etc. Hydrogenation of naphthalene in the presence of dimethyldisulfide over titania- and alumina-supported Pd-Pt bimetallic catalysts.//4th Tokyo Conf. on Advanced Catalytic Science and Technology.Tokyo. July 14-19 2002. P374.

6. Давыдов В.Я. Изучение механизма гидрирования и дегидрирования комплексов ароматических углеводородов и фуллерена C₆₀ методом ИК-спектроскопии// IV Росс. конф. Механизмы каталитических реакций. 1-5 окт.2002. Москва. 2002. Т.1.С.113-114.

Резюме

Pd-катализаторларында бензол, толуол, тетралинді сутектеу зерттелді. Pt-Pd/Al₂O₃ биметалды катализаторы ең үлкен реакция жылдамдығын, жұпарлы көмірсүткөтердің конверсиясын және мұнай көмірсүткөтерінің шығымын көрсетті.

*Институт органического катализа и
электрохимии им Д.В.Сокольского МОН РК,
г.Алматы*

Поступила 11.04.08 г.