

УДК 541.128

Р.А. ТАШКАРАЕВ, Б.Ш. КЕДЕЛЬБАЕВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

В данной статье исследован процесс гидрирования ароматических углеводородов на ферросплавных никелевых катализаторах. Исследован физико-химический состав разработанных катализаторов. Показано, что введение в качестве модифицирующей добавки ферросплавов влияет на соотношение $\text{NiAl}_3/\text{Ni}_2\text{Al}_3$ в сплавах, величину кристаллов, увеличивает размеры частиц катализаторов и их удельную поверхность, что благоприятно влияет на каталитические свойства модифицированных никелевых катализаторов в реакции гидрирования бензола и толуола.

В последние годы проблеме получения экологически чистых моторных топлив придается особое значение во всем мире: концентрация олефинов в бензинах, реактивных и дизельных топливах не должна превышать 15 об. ароматических углеводородов 20 об. бензола $0,5 \pm 5,0$ об. что закреплено новыми законами о чистом воздухе, принятymi в США и в Европе. Уменьшение содержания ароматических и непредельных углеводородов в дизельных топливах обеспечивает, кроме того, повышение октанового числа последних, улучшает их стабильность при хранении, в связи с чем в научно-технической литературе ставится вопрос о необходимости создания новых эффективных катализаторов гидрирования для стадий гидрооблагораживания или гидростабилизации этих топлив, а топливная промышленность и промышленность производства СЖТ оказываются весьма заинтересованными в их применении. Известны катализаторы гидрирования ароматических углеводородов, содержащие малые количества благородных металлов Pt и/или Pd и др. на носителях (алюмосиликаты, оксид алюминия, цеолиты и т. д.), либо с высоким содержанием никеля (30–70 мас.) в сочетании с оксидами хрома, кобальта, меди, и др. в том числе, на упомянутых носителях и без них. При использовании оксидных добавок типа MoO_3 , WO_3 , ZrO_2 , Nb_2O_3 , CoO , оксиды РЗЭ никелевые катализаторы на носителях обычно включают более низкие концентрации металла (от 25 до 3 масс) [1].

В промышленности гидрогенизационные процессы осуществляются в жестких условиях (высокие температура и давление водорода) на метал-оксидных катализаторах, где металл – это: Co, Mo, Ni, Cu, W и другие переходные металлы.

Известно, что в последнее время наиболее дешевыми и доступными в процессах гидрогенизации являются сплавные никелевые катализаторы, модифицированные ферросплавами.

В данной работе изложены результаты исследования процесса гидрирования модельных соединений – бензола и толуола на сплавных никелевых катализаторах, модифицированных ферросплавами – ферросиликохром (ФСХ) и ферромолибден (ФМо) в жидкой фазе.

Опыты проводились в автоклаве Вишневского объемом 250 мл при интенсивном перемешивании реакционной среды в изобарно-изотермических условиях, обеспечивающих протекание процесса во внешнекинетической области. Интервалы температур 303–373 К, давлении водорода 2,0–6,0 МПа. Исходные сплавы готовили по известной технологии в высокочастотной печи ОКБ-8020. Содержание компонентов в сплаве варьировали (в масс. %): никель – 45–49, алюминий – 50, ФМо – 1,0–5,0. Катализаторы получали из 1,0 г сплава путем выщелачивания его 20%-ным водным раствором едкого натра на кипящей водяной бане в течение 1 часа. Продукты гидрирования анализировали на хроматографе «Хром-3» по разработанной ранее методике.

Исследуемые катализаторы проявляли различную активность и селективность при гидрировании ароматических соединений.

Результаты исследования каталитических свойств полученных катализаторов отражены в табл. 1.

На промодифицированных ферросплавом никелевых катализаторах с разной скоростью и степенью конверсии ароматическое кольцо гидрируется до циклоалканов.

Таблица 1. Гидрирование бензола и толуола на никелевых катализаторах, промотированных ферросплавами

Катализатор	Аром. соединение	Конверсия аром. углеводорода, %	Выход нафтена, %	Продолжительность, мин
Ni-Al	Бензол	68,3	65,2	65
Ni-Al-ФСХ	"	95,4	92,3	45
Ni-Al-ФСХ	"	90,0	88,0	48
Ni-Al-ФМо	"	78,7	70,7	50
Ni-Al-ФМо	"	86,5	84,5	52
Ni-Al	Толуол	70,0	69,3	60
Ni-Al-ФСХ	"	97,7	94,6	45
Ni-Al-ФСХ	"	93,2	90,4	47
Ni-Al-ФМо	"	70,3	78,0	48
Ni-Al-ФМо	"	73,4	71,2	50

Следует также отметить, что реакция раскрытия кольца – деструкции нафтенов в проведенных экспериментах не наблюдается.

По реакционноспособности на исследуемых катализаторах независимо от условий проведения процесса гидрируемые вещества располагаются в следующий ряд:



Наибольшая начальная скорость реакции гидрирования ароматических углеводородов, в частности, бензола, отмечается на Ni-Al-ФСХ-катализаторе, тогда как стабильность выше на Ni-Al-ФМо-катализаторах.

Из таблицы 1 видно, что промотированные катализаторы в изученных нами условиях проявляют высокую активность по циклогексану, скорость образования последнего по-разному увеличивается в зависимости от количества добавки ферросплавов. Наибольшую активность проявляет катализатор из сплава с 3 масс.% ФСХ. Выход циклогексана на нем при 160°C и 4 МПа на 60 минуте гидрирования составляет 100%.

Конверсия бензола и выход циклогексана также максимальный на Ni-Al-ФСХ. Промотированные ферросплавами катализаторы показали активность намного выше, чем катализаторы на основе Ni-Al. Среди промотированных ферросплавами катализаторов максимальная конверсия 99%, выход нафтенового углеводорода 95% и наименьшая продолжительность процесса 25 мин наблюдается на Ni-Al-ФСХ. Эти закономерности по активности катализаторов сохраняются и для реакции гидрогенизации толуола.

Преимущество жидкофазных реакций очевидно, так как можно проводить процесс при низких температурах. В парофазных процессах за-

частую промежуточные и конечные продукты могут осмоляться, разлагаться при температурах кипения. Промышленные процессы гидрирования проводятся при температурах 473-673К. В наших экспериментах температура не превышала 423К.

Таким образом, разработан оптимальный катализатор Ni-Al-ФСХ, обеспечивающий гидрирование ароматических углеводородов с высокой степенью конверсии и выходом нафтеновых углеводородов.

Известно, что наиболее эффективным способом получения высокоактивных селективных и стабильных скелетных никелевых катализаторов является модифицирование Ni-Re введением добавок в NiAl сплавы [2,3]. Модифицирующие металлы в сплавах формируют новые дополнительные алюминиды, изменяют фазовый состав выщелоченных катализаторов. Так, например, введение в NiAl сплавы Ti, Cr, Fe, Mn, Zr, W способствует образованию, наряду с известными алюминидами NiAl_3 , Ni_2Al_3 , тройных соединений состава: $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Al}_z$, $\text{NiAl}_5\text{Mo}_{10}$, FeNiAl_{10} , ZrNiAl_4 , NiTaAl . Кроме того, в системах Ni-50%Al-Fe железо образует твердые растворы хрома с никелем, присутствие которых в катализаторе приводит к возникновению новых активных центров.

Следует отметить, что в литературе недостаточно освещено влияние ферросплавов на физико-химические свойства сплавных алюмо-никелевых катализаторов. В связи с этим нами исследовано влияние ферромарганца на фазовый состав и структуру алюмо-никелевых катализаторов. Результаты экспериментов показали, что модифицирующие добавки ферросплавов оказывают существенное влияние на качественный и

количественный состав и структуру исходных сплавов и катализаторов. Добавки создают, кроме обычных для сплава Ni-Al (50-50) фаз NiAl_3 , Ni_2Al_3 и эвтектики ($\text{NiAl}_3 + \text{Al}$), новые фазы Φ_x , пока еще не расшифрованные.

Катализаторы состоят из скелетного никеля $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Ni_2Al_3 и Φ_x . Модифицирующие добавки не влияют на параметр кристаллической решетки никеля, но значительно размельчают его кристаллы (до 4,5 нм); увеличивают удельную поверхность катализатора до 112 м²/г.

Таким образом, результаты исследования фазового и химического составов и структуры никелевых сплавов и катализаторов показали, что введение в качестве модифицирующей добавки ферросплавов влияет на соотношение $\text{NiAl}_3/\text{Ni}_2\text{Al}_3$ в сплавах, величину кристаллов, увеличивает размеры частиц катализаторов и их удельную поверхность. Исследуемые легирующие металлы практически не растворяются в щелочи и находятся в катализаторе в растворенных состояниях. Все эти изменения, в конечном счете, благоприятно влияют на каталитические свойства модифицированных никелевых катализаторов в реакции гидрирования бензола и толуола.

ЛИТЕРАТУРА

1. Патент Российской Федерации №2050189 Катализатор для гидрирования непредельных, ароматических monocyclicических углеводородов и карбонильных соединений / Навалихина Н.Д. Опубл. 27.12.1995.

2. Кедельбаев Б.Ш., Момынов Н.А. «Гидрирование ароматических углеводородов на гетерогенных сплавных катализаторах». Сб. трудов „Инновационные подходы в развитии нефтегазовой и нефтехимической промышленности» стр. Атырау, 2005. С.13-16.

3. Кедельбаев Б.Ш., Тортбаева Д. «Жидкофазное гидрирование бензола на скелетных никелевых катализаторов», «Химия и химическая технология», научно-технический журнал. Тарапкент, 2007. №1. С. 14-16.

Резюме

Ферросплавты никель катализаторларында ароматтық көмірсүттерді гидрлеу процесі зерттелген. Дайындалған жаңа катализатордың физикалық-химиялық құрамы анықталған. Ферросплавтардың модифицирлеуді ретіндегі қосылуы қорытпадағы $NiAl_3/Ni_2Al_3$ қатынасына, кристаллдардың улкеюіне әсер етеді, катализатор бөлшектерін өлшемін үлкейтеді, сонымен қатар бензол мен толуолды гидрлеу реакциясында модифицирленген катализаторлардың сапасына оң әсер етеді.

Summary

The process of hydrogenation of aromatic hydrocarbons on ferroalloy nickel catalysts was research in this article. Physical and chemical composition of developed catalysts was studied. It is shown that introduction of ferroalloys as modifying addition influences on correlation of $\text{NiAl}_3/\text{Ni}_2\text{Al}_3$ in alloys, size of crystals, increases the sizes of particles of catalysts and their specific surface that favorably influences on catalytic properties of modified nickel catalysts in the reaction of hydrogenation of benzene and toluene.

Казахстанский университет
Дружбы народов,
г.Шымкент