

А.Б. УТЕЛБАЕВА

ГИДРИРОВАНИЕ СМЕСИ БЕНЗОЛ-ТОЛУОЛ НА МОДИФИЦИРОВАННОМ РУТЕНИЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

В работе рассмотрен модифицирующий эффект переходных d-металлов на активность нанесенного рутениевого катализатора при гидрировании ароматических углеводородов.

Современные процессы производства высококооктановых бензинов включают изомеризацию C_4 - C_6 углеводородов, каталитический риформинг фракций C_5 - C_{11} и алкилирование изобутана бутиленом. Производство алкилбензинов и изомеризация углеводородов в разветвленные структуры требуют совершенствования технологий производства и основная доля получения высококооктановых моторных топлив приходится на каталитический риформинг. Образуемые ароматические углеводороды при риформинге придают бензинам высокую детонационную стойкость, и ос-

новными компонентами этих бензинов являются бензол, толуол и ксиолы.

Однако, наличие бензола в бензиновой фракции нежелательно, так как он является источником образования канцерогенного вещества бензпирена в выхлопных газах автомобилей. Данное обстоятельство требует экологически безопасных технологических решений снижения бензола в моторных топливах. В этом отношении технически наиболее простым и эффективным решением является избирательное гидрирование бензола в циклогексан, а следовательно вытека-

ет необходимость разработки и подбор катализатора для данного процесса.

Целью настоящей работы являлось изучение гидрирования бензол-толуольной смеси на нанесенном рутениевом катализаторе, содержащем модифицирующие добавки переходных d-элементов.

Гидрирование проводили в автоклаве периодического действия с рабочей емкостью 100 см³, снабженным мешалкой и пробоотборником. Продукты гидрирования и исходная смесь анализировались с помощью ГЖХ на хроматографе «Chrom-4» с детектором по теплопроводности. Твердый носитель – «Хроматон», содержащий жидкую фазу ПЭГА (полиэтиленгликольадипинат) 15% от массы твердого носителя. Газ носитель – аргон (50 см³/мин). Температура колонки 100°C, температура испарителя 150°C.

Предварительными опытами было установлено, при увеличении размера частиц катализаторов свыше 0,5 до 1,0 мм фактор эффективности использования внутренней поверхности изменяется от 0,98 до 0,90. С целью предотвращения внутридиффузационного торможения использовались нанесенные катализаторы со средним диаметром частиц менее 0,5 мм. Скорость вращения мешалки 1000 оборотов в минуту обеспечивала отсутствие торможение реакции внешней диффузией. Таким образом, подобранные условия обеспечивали протекание реакции в кинетической области.

Катализаторы готовились методом пропитки порошков г-Al₂O₃ водными растворами Ru(OH)Cl₃•4H₂O и хлоридами модифицирующего d-металла. Общее содержание активного металла в катализаторе составляло 1,0 %. При модификации катализаторов переходными d-металлами (в пересчете на металл) их количество изменялось от 0,2 до 0,8 % (остальное – рутений). Навеска катализатора (1,0 грамм) восстанавливалась перед опытом в токе водорода при 513 К в течение 2 часов. Для получения необходимой концентрации бензол-толуольной смеси использовали н-гексан, являющийся компонентом бензиновой фракций.

Общеизвестно, в основе представления о катализе как о химическом явлении лежит природа и «место элемента» в периодической таблице [1]. В этой связи представлялось интересным исследование влияния природы и электрон-

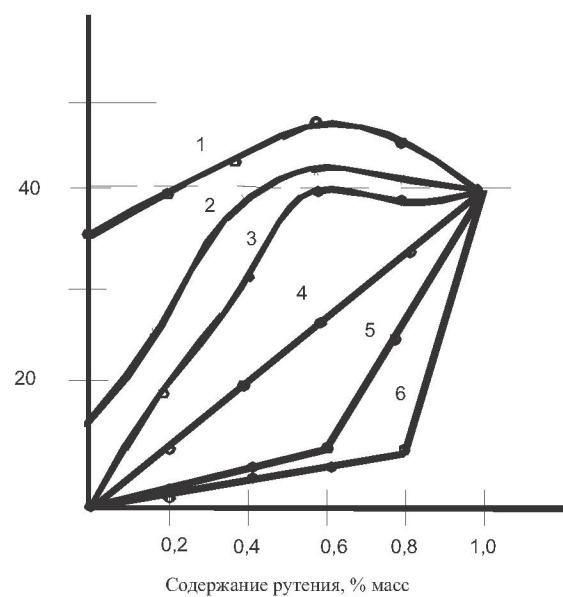


Рис. 1. Конверсия бензола δ в зависимости от содержания модификатора. 1. Rh; 2. Ni, Co; 3. Ti, Zr, Mo; 4. Fe, Cr, Mn; 5. Cu; 6. Zn, Cd

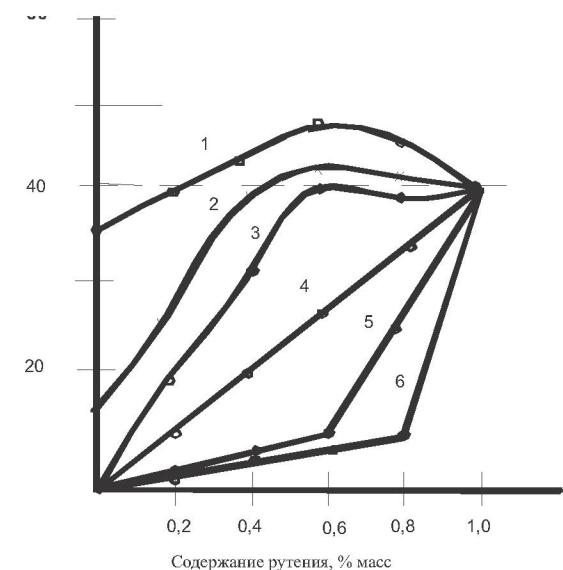


Рис. 2. Конверсия толуола δ в зависимости от содержания модификатора. 1. Rh; 2. Ni, Co; 3. Ti, Zr, Mo; 4. Fe, Cr, Mn; 5. Cu; 6. Zn, Cd

ного строения d-металлов на каталитические свойства рутения в реакции восстановления ароматических колец газообразным водородом в жидкой фазе. Процесс осуществляли при температуре 393 К, и давлении водорода 2,0 МПа. Пробы отбирались через каждые 5 мин. На рисунках 1 и 2 представлены конверсия бензола и толуола на 20-ой минуте процесса гидрирования в зависимости от содержания модифицирующей добавки.

Результаты эксперимента свидетельствуют о различном влиянии d-элементов, которые способны выступать в роли как доноров так и акцепторов электронов.

При внесении модифицирующей добавки родия, кобальта и никеля наблюдается взаимная активация металлов. На (0,5% Ru + 0,5% Rh)/ γ -Al₂O₃ конверсия бензола достигает 50% на 20-й минуте процесса по сравнению с 1,0% Ru/ γ -Al₂O₃, где эта величина составляет 40%.

Аналогично, при модифицировании рутения никелем или кобальтом конверсия бензола проходит через максимум (44%) при содержании их 0,4 % (остальное 0,6 % рутений). На этих же катализаторах содержание таких же количеств модификаторов напротив снижает конверсию толуола. На 1,0% Rh/ γ -Al₂O₃ конверсия толуола в метилциклогексен составляет 18%, по сравнению с 1,0% Ru/ γ -Al₂O₃, где эта величина имеет значение 15 %.

Смешивание их приводит к уменьшению активности катализаторов в гидрировании толуола, где минимум наблюдается также при соотношении 0,5%Ru+0,5%Rh. Аналогичное снижение наблюдается при модифицировании никелем и кобальтом. Соотношение 0,6%Ru:0,4%Mo соответствует приблизительно атомным соотношениям один к одному. Модифицирование рутения соединениями титана и циркония приводит к взаимной активации и увеличению конверсии как бензола, так и толуола. Металлы медь, цинк, кадмий оказывают отравляющее действие, также в

продуктах гидрирования обнаруживается образование циклоолефинов до 1%. Все эти данные свидетельствуют об взаимодействии наносимых металлов как между собой так и подложкой.

В работе [2] отмечается, что глубина атомного взаимодействия при образовании каталитических структур определяется зарядом ядра, совокупностью общих и индивидуальных химических свойств элементов, электронным строением, валентными состояниями, ионизационными потенциалами, сродством к электрону и другими фундаментальными характеристиками атомов. Исходя из этой точки зрения в таблице 1 сведены некоторые характеристики использованных переходных металлов, удельные скорости гидрирования и избирательность процесса по бензолу. Наибольшая избирательность процесса по бензолу 90% наблюдается на 0,5%Ru+0,5%Rh/ γ -Al₂O₃ при удельной скорости гидрирования 0,064 и 0,006 моль/л·мин по бензолу и толуолу соответственно.

Аналогичное взаимное увеличение активности по гидрированию бензола и снижение активности по гидрированию толуола наблюдается у металлов Co, Ni с электронным строением [Ar] 3d⁷4s² и 3d⁸4s² соответственно. Ti и Cr с электронным строением [Ar] 3d²4s² и [Kr] 4d²5s² оказывает промотирующее влияние как по бензолу, так и по толуолу. Металлы с заполненными d¹⁰ оболочками Cu, Zn, Cd ингибируют процесс гидрирования. По значениям первого ионизационного потенциала и относительной электроотрица-

Таблица 1. Физико-химические характеристики d-металлов и избирательность катализаторов по бензолу при гидрировании бензол-толуольной смеси

металл	Электронное строение	Первый ионизац. потенциал, эВ	Относительная электроотрицательность	Состав катализатора, %	Удельная скорость, моль/л·мин		Избирательность гидрирования по бензолу
					по C ₆ H ₆	по C ₆ H ₅ CH ₃	
Ti	[Ar] 3d ² 4s ²	6,82	1,6	0,6Ru+0,4Ti	0,050	0,018	74
Cr	[Ar] 3d ⁵ 4s ¹	6,80	1,6	0,6Ru+0,4Cr	0,023	0,009	72
Mn	[Ar] 3d ⁵ 4s ²	7,40	1,5	0,8Ru+0,2Mn	0,0225	0,009	71
Fe	[Ar] 3d ⁶ 4s ²	7,89	1,7	0,8Ru+0,2Fe	0,023	0,009	72
Co	[Ar] 3d ⁷ 4s ²	7,87	1,8	0,6Ru+0,4Co	0,051	0,005	91
Ni	[Ar] 3d ⁸ 4s ²	7,63	1,8	0,6Ru+0,4Ni	0,051	0,005	91
Cu	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ²	7,73	2,0	0,6Ru+0,4Cu	0,009	0,0030	75
Zn	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ²	9,39	1,5	0,8Ru+0,2Zn	0,008	0,003	72
Zr	[Kr] 4d ² 5s ²	6,84	1,5	0,6Ru+0,4Zr	0,050	0,018	74
Mo	[Kr] 4d ⁵ 5s ¹	7,10	1,8	0,6Ru+0,4Mo	0,050	0,018	74
Ru	[Kr] 4d ⁷ 5s ²	7,36	2,0	1,0% Ru	0,045	0,016	73
Rh	[Kr] 4d ⁸ 5s ²	7,46	2,1	0,5Ru+0,5Rh	0,064	0,006	90
Cd	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ²	8,99	1,7	0,8Ru+0,2Cd	0,009	0,002	82

тельности этих переходных металлов по их влиянию на катализитические свойства однозначно делать выводы не удается.

В работе [3] изучены рутениевые и родиевые катализаторы, модифицированные молибденом и нанесенные на уголь и силикагель. Максимум активности в реакции разложения муравьиной кислоты лежит в интервале атомных отношений 1:2 – 1:4.

Явление взаимной активации в гетерогенном катализе связывается с формированием лабильных структур [4]. Взаимная активация особенно свойственна катализаторам из платиновых металлов [5]. Кроме того, многочисленные данные о структуре сплавов и о катализе на сплавах содержат информацию, которая не исключает электронного взаимодействия между атомами, что отражается в адсорбционных превращениях органических соединений [6].

Таким образом, целенаправленный синтез катализаторов из переходных металлов требует учета электронных структур, которые отражаются во взаимной активации или в снижении их катализитических свойств. В случае синтеза рутениевых катализаторов для избирательного гидрирования бензола в бензол-толуольной смеси лучшим катализатором является система рутений:родий = 1:1, нанесенная на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. На 0,5% Ru + 0,5% Rh/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ на 60-ой минуте бензол практически полностью превращается в цикло-

гексан при избирательности 90%, со скоростью 0,064 моль/л·мин.

В свою очередь скорость гидрирования толуола в десять раз меньше и составляет 0,006 моль/л·мин., что и обеспечивает достаточное содержания толуола в бензине.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зубович И.А. Гетерогенный катализ в химической промышленности. М.: Госхимиздат, 1955. с. 141, 321.
2. Зубович И.А. Гетерогенный катализ в химической промышленности // Журнал физ.химии. 1982, вып.9, том LVI, с. 2113.
3. Шутов А.А., Зубович И.А. Деп. В ВИНТИ, № 2909-75.
4. М.: Госхимиздат, 1955. с. 141, 321.
5. Зубович И.А. Гетерогенный катализ в химической промышленности // Журнал физ.химии. 1973, том 47, с. 1081.
6. Осокин Ю.Г., Михайлов В.А., Зубович И.А., Фельдбллюм В.Ш. Докл. АН СССР. 1975. Т.220. с.851.
7. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. М.: ИКЦ «Академкнига». 2004. 679 с.

Резюме

Ауыспалы d-металдардың рутений катализаторы қатысында ароматты қөмірсу-тектерді гидрлеу қасиеті карастырылған.

Summary

In this article modifying effect of transition metals on catalytic property of ruthenium catalyst at hydrogenation of aromatic hydrocarbons is considered.

Южно-Казахстанский Государственный
Университет им. М.Ауэзова,
г.Шымкент

Поступила 27.09.2010 г.