УДК 542.941.5:547.546

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

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

СИНТЕЗ СЕЛЕКТИВНЫХ НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ГИДРИРОВАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

L. R. Sassykova, A. T. Massenova, Zh. T. Basheva, A. Z. Abil'magzhanov,
D. Sh. Kassenova, M. K. Kalykberdiyev, E. A. Baitazzin, A. K. Ussenov, O. A. Phrolova

(JSC D.V.Sokol'skii Institute of Organic Catalysis&Electrochemistry, Almaty, Kazakhstan)

SYNTHESIS OF THE SELECTIVE CATALYSTS FOR HYDRO-GENATION OF THE AROMATIC HYDROCARBONS UNDER PRESSURE

Keywords: reduction, aromatic hydrocarbons, platinum metals, catalyst.

Abstract: The mono- and bimetallic catalytic systems on the basis of metals of platinum group with the various contents of the active metals (from 0.5 weight of % and above) are synthesized. Reduction of benzene, toluene, isopropyl benzene and isopropyl toluene is studied under pressure of hydrogen and various temperatures of process. The optimum conditions (2.0-6.0 MPa and 273, 373) for hydrogenation of benzene and aromatic hydrocarbons to 80-98 % are selected.

Аннотация. Синтезированы моно- и биметаллические каталитические системы на основе металлов платиновой группы с различным содержанием активных металлов (от 0,5 вес % и выше). Изучено восстановление бензола, толуола, изо-пропилбензола и кумола при повышенном давлении водорода и различных температурах процесса. Подобраны оптимальные условия (2,0-6,0 МПа и температура – 273-350 K, 373 K) для гидрирования бензола и ароматических углеводородов до 80-98%.

Ключевые слова: восстановление, ароматические углеводороды, платиновые металлы, катализатор.

Тірек сөздер: тотығу, ароматты көмірсутектер, платиналы металдар, катализатор.

Углеводородный состав в значительной степени влияет на качество топлив. Ароматические углеводороды в топливах могут быть в виде моноароматических соединений: бензол, толуол, изомеры ксилола, и полиароматических – нафталин, тетралин, бензпирен и другие конденсированные ароматические соединения. При повышенном содержании ароматических углеводородов, особенно бициклических, понижаются скорость и полнота сгорания топлива, что приводит к науглероживанию в системе сгорания двигателя и в дальнейшем ухудшает экологическую обстановку в мире. Уменьшение содержания ароматических углеводородов в нефтях и нефтепродуктах можно достигнуть различными методами. Основными каталитическими процессами для этой цели являются гидрирование и алкилирование ароматических углеводородов, которые позволяют изменить химическую структуру углеводородов в необходимом для исследователя направлении. Самые эффективные и селективные катализаторы для реакций гидро-дегидрогенизации – каталитические системы на основе металлов платиновой группы (Pt, Pd, Rh и Ru). Целью работы являлся синтез селективных катализаторов гидрирования бензола и ароматических соединений.

В работе синтезированы катализаторы на основе металлов платиновой группы с различным содержанием активных металлов (от 0,5 вес % и выше): моно- и биметаллические каталитические системы на основе Pt, Pd, Rh, Ru с различным атомным соотношением металлов от 9:1 до 1:9 (Σme = от 0,5 до 5 мас%). При приготовлении катализаторов использовали соли $PdCl_2$ марки "ч", $RhCl_3 \cdot 3H_2O$, $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$, $RuOHCl_3$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ марки "х.ч.". В процессе приготовления некоторых образцов катализаторов на основе палладия проводилось осаждение катализаторов раствором Na_2CO_3 (до pH=8). Растворы соответствующих соединений наносились адсорбционным методом на подготовленные носители. После проведения этой процедуры образцы катализаторов отмывали от ионов Na^+, Cl^-, SO_4^{2-} горячей дистиллированной водой до нейтральной реакции.

Степень отмывки ионов хлора контролировалась реакцией с $AgNO_3$, сульфата – с $BaCl_2$. Образцы катализаторов отфильтровывали и сушили при 383-393К до постоянного веса. Восстановление нанесенных катализаторов осуществляли в кварцевой трубке с электрообогревом в токе водорода при 473К в течение 4-х часов, затем катализаторы охлаждали в токе водорода до комнатной температуры. Катализаторы отличались непирофорностью и хранились в бюксе в эксикаторе над хлоридом кальция.

Приготовленные катализаторы исследовались физико-химическими методами анализа: рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), инфракрасная спектроскопия (ИКС), измерение поверхности катализатора (БЭТ), термопрограммированная десорбция водорода (ТПД), кондуктометрия и электронная микроскопия (ЭМ). Поверхность катализаторов определяли методом БЭТ по адсорбции азота на приборе “Accusorb”. Электронная микроскопия образцов исследовалась при помощи электронного микроскопа ЭМ-125К методом реплик с экстракцией с применением микродифракции (увеличение 160 тыс.). Для проведения эксперимента использовали кинетическую установку высокого давления (КУВД), состоящую из усовершенствованного автоклава Вишневского с интенсивным перемеши-ванием и измерительной части. Обогрев автоклава осуществляется электропечью посредством хромель-копелевой термопары. Эксперимент проводили в изобарно-изотермическом режиме. Анализ исходных соединений и продуктов реакции проводили на хроматографе КРИСТАЛЛЮКС 4000М: колонка Zebron ZB-1, заполненная диметил-силоксаном, длина колонки 30мм, диаметр колонки 0,53 мм. Исследовано гидрирование бензола, толуола, кумола, этилбензола, бензол, толуол хроматографический чистых, предварительно очищенных. В качестве растворителей использовали спирты (этанол, изо-пропанол) и гексан марки «хч», физико-химические данные которых соответствовали справочным.

Изучено гидрирование бензола и ароматических углеводородов в растворителях. Установлено, что наибольшая скорость реакции гидрирования ароматических углеводородов, в частности бензола, наблюдается на Pt- и Pd-катализаторах (табл. 1). Конверсия бензола и выход циклогексана также оказались максимальны на Pt/Al_2O_3 и Pd/Al_2O_3.

Таблица 1 – Гидрирование бензола на 2%-ных катализаторах на основе металлов 8 группы. Растворитель-этанол, давление водорода-1,5 Мпа, Т=373К, $q_{кат-ра}$- 0,2г.

№ п/п	Катализатор	Конверсия,%	Скорость, моль/мин	Выход циклогексана,%
1	Pt/Al_2O_3	78	34,2	76
2	Pd/Al_2O_3	76	28,2	75
3	Rh/Al_2O_3	72	23,7	65
4	Ru/Al_2O_3	60	12,2	40+15*

* – выход циклогексена.

На Ru-катализаторах происходит неполное восстановление бензола до циклогексена (15%), выход циклогексана достигает всего лишь 40%. По скорости, конверсии бензола и выходу циклогексана катализаторы образуют ряд : Pt > Pd > Rh >> Ru. Максимальная активность, конверсия бензола (82%) и выход циклогексана (76%) наблюдаются у 5% Pt/Al_2O_3.

Установлено, что биметаллические катализаторы на основе металлов VIII группы проявляют более высокую активность, чем монометаллические. Среди них максимальные величины конверсии (91%) и выход нафтенового углеводорода (88%) наблюдаются на $Pt\text{-}Pd/Al_2O_3$ и $Pt\text{-}Rh/Al_2O_3$ (табл. 2).

По уменьшению скорости реакции, конверсии бензола и толуола, выходу циклогексана (метилциклогексана) катализаторы расположены в ряд:

$Pt\text{-}Pd/Al_2O_3 = Pt\text{-}Rh/Al_2O_3 > Rh\text{-}Pd/Al_2O_3 > Pt\text{-}Ru/Al_2O_3 > Ru\text{-}Pd/Al_2O_3$.