

УДК 541.128.13

УГЛЕРОДНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ МОДИФИЦИРОВАННЫЕ РОДИЕМ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫХ КОМПОНЕНТОВ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ

С.К. Танирбергенова, Н.К. Жылыбаева, А. Темірхан, Г.М. Наурзбаева,
Г.М. Молдажанова, З.А.Мансуров

Институт Проблем Горения, E-mail: sandu2201@mail.ru

Аннотация

Разработана методика синтеза углеродных носителей и методы нанесения модифицирующих активных компонентов. Синтезированы родий углеродные катализаторы, нанесенные на глину и карбонизованные абрикосовые косточки. Определено влияние содержания родия в реакциях гидрирования бензола. Определены оптимальные условия проведения реакции гидрирования ароматических углеводородов на родиевых катализаторах нанесенный на разные носители. Исследованы физико-химические характеристики синтезированных модифицированных углеродных материалов.

Ключевые слова: бензол, углеродные катализаторы, гидрирование, модификация, оптимальные параметры

Введение

Современный уровень требований к качеству моторных топлив определяется не только необходимостью обеспечения их эксплуатационных характеристик, но и обязательным условием экологической безопасности работы транспортных двигателей. В частности, евростандартами ужесточены требования к содержанию алкеновых и ароматических углеводородов и серы в товарных бензиновых и дизельных топливах.

Проблема экологичности топлива приобрела самостоятельное значение в связи с ужесточением требований к экологической безопасности дизельных топлив, в частности к содержанию суммарных и полициклических аренов, обуславливает настоятельную необходимость исследования и разработки технологий производства дизельного топлива с пониженным содержанием аренов. Техническим регламентом Таможенного союза (Россия, Белоруссия и Казахстан), установлены требования, предъявляемые к различным видам топлив на территории этих стран. С 1 января 2013 года все дизельное топливо, выпускаемое в обращение на территории Таможенного союза, должно иметь показатели не ниже чем для Класа 3 (аналог Евро-3): содержать не более

350 ppm серы и не более 11 масс.% полициклических ароматических соединений, а также иметь цетановое число не ниже 51 (для летних сортов). В частности, евростандартами ужесточены требования к содержанию алкеновых и ароматических углеводородов и серы в товарных бензиновых и дизельных топливах [1].

Для получения высокооктановых бензинов с пониженным содержанием ароматических углеводородов традиционно в их состав вводят бензиновые фракции продуктов каталитического крекинга, а также продукты алкилирования изобутана алкенами и гидроизомеризации алканов C₅-C₆. В последние годы к алкилированию и гидроизомеризации добавились также процессы олигоизомеризации бензинов риформинга. Все эти технологии позволяют получать не вызывающие экологических проблем насыщенные углеводороды - алканы и циклоалканы, которые, хотя и не в полной мере, но заметно снижают долю аренов в бензинах.

Для того чтобы нефтяную фракцию можно было использовать в качестве компонента дизельного топлива, фракция должна отвечать определенным требованиям: для нее тоже устанавливаются ограничения по содержанию ароматических и сернистых соединений. Это ограничение обусловлено тем, что рассматриваемая фракция в конечном продукте содержится в определенном количестве, и при отклонении от требований компаундирование не позволит получить товарный продукт, отвечающий регламенту.

В настоящей работе подобраны оптимальные условия деароматизации на основе реакции гидрирования бензола, для получения циклогексана на родиевом катализаторе, который повышает октановое число. Родиевые катализаторы действуют в более мягких условиях и обладают большей селективностью по отношению к соединениям с концевой двойной связью, чем традиционные системы, основанные на кобальте.

Целью данной работы была разработка родиевых катализаторов гидрирования бензола и исследование влияния фазового состава активной фазы на их каталитические свойства в изучаемом процессе.

Экспериментальная часть

В качестве основы для роста и формирования наноуглеродных композитов использованы абрикосовые косточки и Тонкерисская глина.

Выбор Тонкерисской глины обусловлен тем, что в составе данной глины были обнаружены оксиды Fe_3O_4 , TiO_2 , MgO , Cr_2O_3 , которые должны способствовать образованию в процессе зауглероживания волокнистого углерода и наноструктур. Этот каталитический углерод вызывает увеличение удельной поверхности и пористости, что приводит к образованию транспортных пор системы.

Родиевые катализаторы на основе абрикосовых косточек готовились следующим образом: пропитанные солями металлов КАК восстанавливали при 500°C в атмосфере водорода. Карбонизованные абрикосовые косточки как углеродный носитель являются прочным материалом, который обладает пористой структурой. Готовые образцы загружались в реактор гидрокрекинга и испытывались в процессах гидрокрекинга, гидроизомеризации и гидрирования углеводородов.

Родиевые катализаторы на основе цеолита готовились методом пропитки с последующим прокаливанием. Пропитку осуществляли погружением носителя в концентрированный раствор соли родия. Пропитанный цеолит подвергается процессу зауглероживания в течение 3-5 часов. Полученный катализатор, содержащий 0,5-1 % родия используем для гидрирования [2].

Исследования структур карбонизованных материалов с использованием сканирую-

щей электронной микроскопии (микроскоп Quanta 3D 200i SEI, производство США, с ускоряющим напряжением 30 кВ) показали, что исходные образцы имеют структуру с различной толщиной стенок и размерами пор, в результате которых, по всей видимости, резко снижается энергия активации различных реакций хемосорбции. При этом морфология материала не изменяется, и поверхностная структура остается плотной.

Исследование активности синтезированных катализаторов проводили в лабораторной проточной установке высокого давления в интервале температур $50-300^\circ\text{C}$, давлений 0.1-3.0 МПа, объемной скорости $1.0-4.0 \text{ час}^{-1}$. Скорость подачи водорода составляла 30-60 мл/мин.

Электронно-микроскопическое изучение образцов проводилось на приборе JEM-100CX при ускоряющем напряжении 100 кВ. Прибор позволяет изучать объекты при высоком разрешении ($3.0 \text{ \AA}$).

Определение состава газовой фазы проводили методом газовой хроматографии на хроматографах марки 3700, Хром-5. Определялось содержание в продуктах пиролиза оксида углерода, кислорода, водорода и углеводородов.

Углеводородную часть анализировали на хроматографе. Детектор - пламенно-ионизационный. Газ-носитель - азот, колонка из нержавеющей стали длиной 3 м и диаметром 3 мм, сорбент $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, температуры от 90 до 180°C .

Результаты и их обсуждение

В работе изучалась реакция гидроизомеризации бензола, включающая стадии его гидрирования до циклогексана (ЦГ) с последующей изомеризацией до метилциклопентана (МЦП), на родиевых углеродных катализаторах. В качестве носителя использовался как чистый цеолит, так и его смесь с глиной, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, при этом их отношение варьировалось в широких пределах. Родий наносился методом пропитки из растворов нитратных солей родия [3].

Качественный состав продуктов, полученных на исследованных катализаторах, анализировался хроматографическим методом. Активность катализаторов и определение их межрегенерационного пробега исследовались на оригина-

нальной лабораторной установке проточного типа со стационарным слоем катализатора при температурных режимах 250 - 500 °С и атмосферном давлении для родийсодержащих катализаторов, объемная скорость подачи сырья 1-4 ч⁻¹.

Разные концентрации родия наносили на серию носителей: Al₂O₃, цеолит, глина, карбонизованные абрикосовые косточки. Также были синтезированы кобальтсодержащие катализаторы для сравнения каталитических активностей.

В таблице 1 показаны физико-химические характеристики синтезированных катализаторов. Для создания углеродных катализаторов гидрирования на цеолиты наносили соли родия. Нанесенные металлические центры родия позволяют поддерживать низкую равновесную концентрацию олефинов в реакционной смеси и предотвращают закоксовывание поверхности катализатора. Зауглераживание образцов из цеолита процесс длился 5 часов, с целью увеличения содержания углерода.

Таблица 1 – Основные физико-химические характеристики синтезированных родиевых углеродных катализаторов на разных носителях

Показатели	Цеолит	Цеолит	Глина	КАК	Цеолит + Глина	Al ₂ O ₃
Содержание родия, % масс.	-	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Содержание углерода, %масс.	-	5.0	15.0	21.0	12.0	9.0
Удельная поверхность, м ² /г	112.0	122.0	106.0	452.0	156.0	96.0
Карбонизация, час	1.0	3.0	1.0	45.0	3.0	2.0

Из всех испытанных образцов, родиевый катализатор на цеолите отличался наиболее высокой активностью. Считается, что для эффективной работы бифункциональных катализаторов металлические центры должны находиться как можно ближе к кислотным центрам, поэтому чаще всего металлический компонент наносится непосредственно на поверхность цеолита. Тем не менее, катализатор, включающий 10 % глины и цеолит и содержащий нанесенный родий продемонстрировал высокую активность и селективность при гидрировании бензола.

Экспериментально установлено, что модифицированные 0.5 % родием карбонизованные абрикосовые косточки являются каталитически активными в реакциях гидрирования бензола. Согласно данным хроматографического анализа оптимальная температура 430 °С гидрирование бензола и при давлениях 20 атм., конверсия бензола составляет 64 % (табл. 2). На родиевых катализаторах установлено, что гидрирование бензола при подаче водорода со скоростью 60 мл/мин и подаче бензола со скоростью 0.1 мл/мин. При увеличении подачи водорода на родиевых катализаторах при повышении температуры выше 480 °С в продуктах реакции обнаружен в малых количествах гексан. При заданных условиях изомеризация

циклогексана в метилциклопентан не наблюдается.

В табл. 2 показаны результаты гидрирования бензола на кобальтовых и родиевых углеродных катализаторах при температуре 450 °С и 25 атм. Состав продуктов гидрирования бензола зависит не только от активности катализатора, а также от условий подачи водорода и бензола. Из полученных экспериментальных результатов следует, что с увеличением подачи бензола в исходной смеси, выход циклогексана постепенно уменьшается из-за нехватки водорода. На кобальтовых катализаторах конверсия бензола 51 %, при температуре 430 °С.

Таблица 2 – конверсия бензола на разных катализаторах (КАК)

Т, °С	Конверсия бензола, %		
	0.5 % Rh	5 % Co	7 % Co
350	47	24	27
380	49	29	32
400	59	33	35
430	64	41	42
450	65	42	45
480	65	45	48

Определены оптимальные условия проведения гидрирования бензола на родиевых катализаторах. Максимальный выход циклогексана на родиевом катализаторе при тем-

температуре 430 °С, на кобальтовом катализаторе максимальный выход циклогексана образуется при температуре 480 °С, а давление 20 атм. Подача ароматических углеводородов 10 мл/мин, а водорода 60 мл/мин.

Изменение молярного соотношения водород: бензол исследованы в широких пределах. Увеличение парциального давления водорода снижает скорость закоксовывания родиевых цеолитных катализаторов [4].

В таблице 3 показаны влияние соотношения водород: бензол на результаты гидрирования бензола. Увеличивать соотношение выше водорода 8:1 нецелесообразно, так как в продуктах реакции появиться большое количество гексана.

Исследование каталитической активности синтезированных серии родиевых катализаторов, нанесенных на различные носители, в реакции гидрирования бензола показало, что по выходу циклогексана и целевых продуктов оптимальным является катализатор, нанесенный на синтетический цеолит состава 1 % Rh.

По каталитической активности по выходу продуктов в превращении бензола в циклогексан носители располагаются в ряд: цеолит > цеолит + глина ≥ глина > Al₂O₃ > КАК.

Таблица 3 – Влияние соотношения водород : бензол

Показатели	Соотношения водород: бензол			
	3:1	4:1	6:1	8:1
Конверсия бензола	32	68	74	81
Выход 2,2 ДМБ	5	10.2	14.9	11.2
Выход циклогексана	20	40	49	39

На исходном цеолите гидрирования бензола очень низкая. На родиевом цеолите содержащий 1 % Rh начинается при температуре 250 °С, а при 380 °С и выше образуется изомеры бензола. К побочному продукту относятся изомерные углеводороды – метилциклогексан, этилциклогексан, и в незначительном количестве присутствуют водород.

С ростом температуры процесса увеличиваются степень превращения бензола и селективность образования изомеров ароматических углеводородов. При повышении

объемной скорости снижается конверсия и селективность образования целевых продуктов. Таким образом, на 1 % родиевом цеолите основным направлением протекания процесса при гидрировании бензола в циклогексан сопровождается последующими реакциями изомеризации, в таких случаях потребуется дополнительное количество водорода.

Как известно, изопарафиновые углеводороды в бензине в среднем определяют октановое число в пределах 72-76 пунктов, а ароматические углеводороды обладают октановыми числами в пределах 96-120 пунктов и характеризуют значительное повышение показателя преломления и понижение анилиновой точки бензинов. Таким образом, мы должны определить выгодные условия для гидрирования ароматических углеводородов, повышающие октановое число [5].

С целью выяснения природы каталитической активности, а также факторов, влияющих на стабильность, было исследовано влияние среды на протекание реакции гидрирования бензола.

На рисунке 1 представлены результаты гидрирования на 0,5 % родиевом катализаторе при давлении 18 атм. конверсия бензола в зависимости от температуры. Как показано на рисунке 2 после регенерации в токе аргона активность катализаторов частично восстановлены. На катализаторе регенированный в атмосфере водорода конверсия бензола составляет 58%. При более высоких концентрациях активного компонента (родия) в продуктах реакции при температурах выше 500 °С присутствуют побочные продукты.

В случае, когда каталитическая система восстановлено в атмосфере водорода, гидрирования бензола протекает с более высоким выходом, а также можно снизить температуру до 300 °С. Видно, что наибольшая активность наблюдается для состава, в котором присутствует родий в количестве 1 % на углеродном носителе (КАК).

Таким образом, показано, что регенерация катализаторов в атмосфере водорода восстанавливает активность исследуемых катализаторов в процессе гидрокрекинга бензола.

На рисунке 2 приведены результаты исследования зависимости конверсии бензола от времени при давлении 20 атм. при температуре 400 °С. По экспериментальным данным, видно, что родиевый цеолитовый катализатор (на-

углероженный 3 часа) потерял каталитическую активность, проработав 22 часа. А родиевые

карбонизованные абрикосовые косточки проработали в тех же условиях 26 часов.

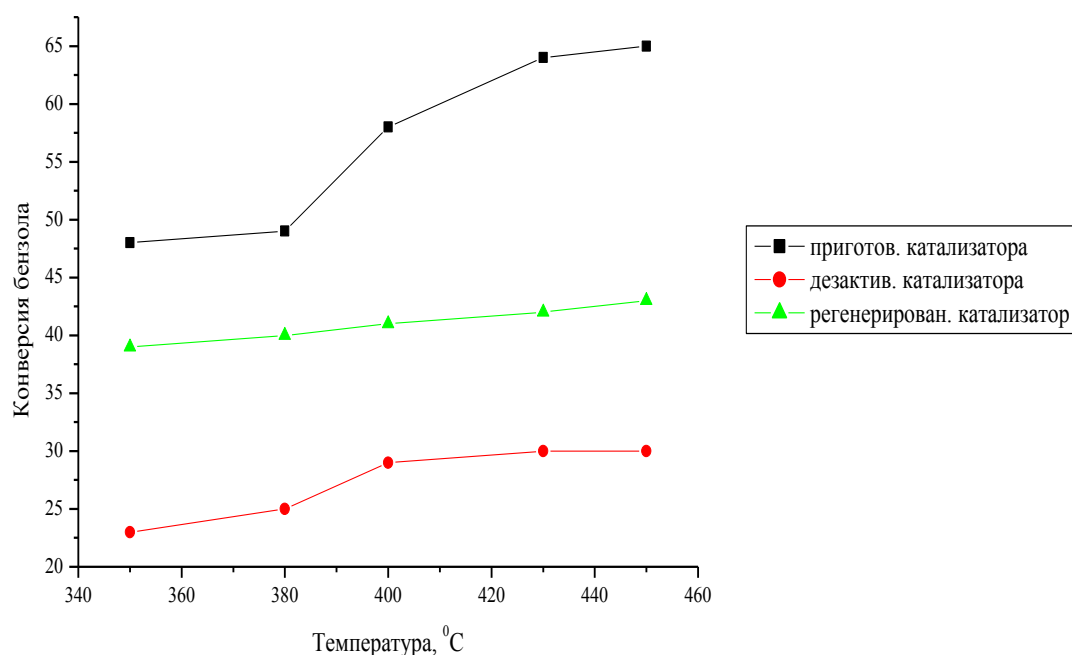


Рис. 1 – Зависимость конверсии бензола от температуры на родиевых катализаторах

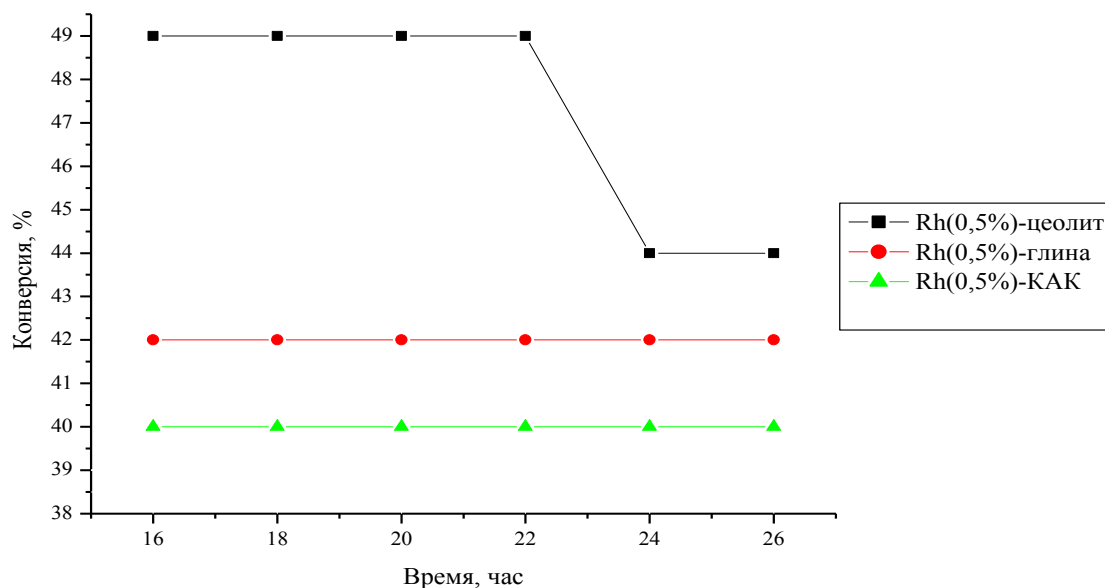


Рис. 2 – Зависимость конверсии бензола от времени при давлении 30 атм. при температуре

Исследование ценных побочных продуктов гидрирования бензола на разрабатываемых родиевых катализаторах проводили на проточной установке при давлениях 18 -25

атм., и температурах 250 - 320 °C. В качестве катализаторов использованы родиевые катализаторы на углеводе (карбонизованные абрикосовые косточки).

совые косточки), на цеолите, цеолите с добавкой глины.

Активность катализаторов в реакциях гидрирования бензола определялась по двум параметрам - доли 2,2 - диметилбутана (2,2-ДМБ) в смеси изомеров и доли метилциклопентана в его смеси с циклогексаном. Эти показатели характеризует активность катализатора в реакции изомеризации циклогексана в метилциклопентан. На рисунке 3 показаны результаты выхода 2,2 - ДМБ на разных катализаторах в зависимости от температуры. Как видно, из рисунка 3 выход 2,2 ДМБ на цеолите с содержанием 0,5% родия составляет 12,4 %, а высокий выход на катализаторе цеолит + глина + 1 % родий - 17 %.

На основании экспериментальных данных, мы предполагаем, что структурные характеристики, распределение частиц по разме-

рам и объемная плотность глины в качестве диспергатора имеют некоторое влияние на производительность катализатора.

Катализатор глиносодержащий цеолит с меньшей поверхностной площадью имеет лучшую стабильность. Согласно механизму гидрогенизации бензола маленькая площадь поверхности препятствует полному гидрированию бензола и подавляет дальнейшее гидрирование циклогексена в циклогексан, и тем самым повышает селективность циклогексена. Однородная химическая среда для селективного гидрирования бензола, предоставленной как с меньшим размером частиц и узким распределением частиц по размерам повышают селективность циклогексена и стабильность катализатора. Большой диаметр пор полезен для десорбции циклогексена и увеличивает селективность циклогексена.

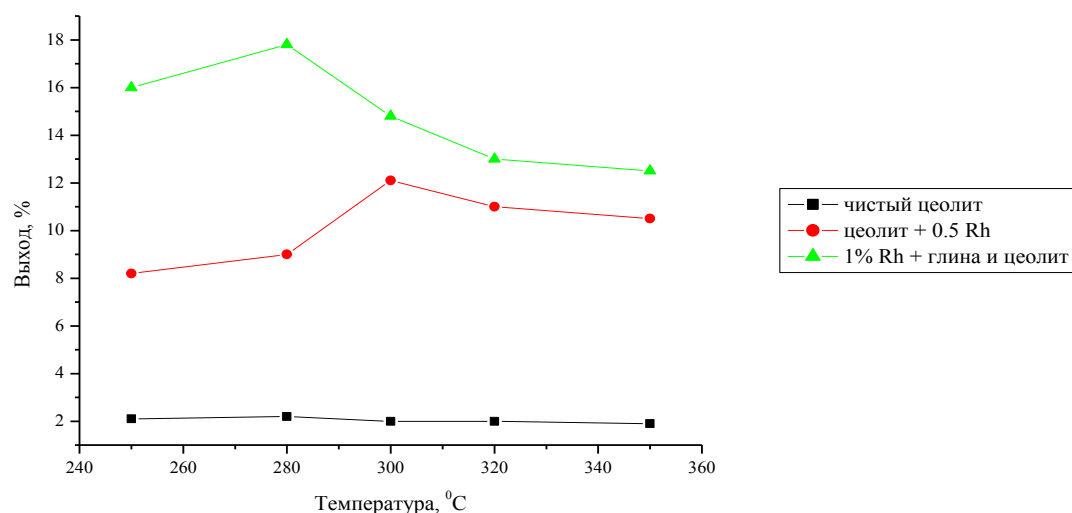


Рис. 3 – Результаты выхода 2,2 - ДМБ на разных катализаторах в зависимости от температуры

На рисунке 4 показана зависимость конверсии бензола от давления при температуре 280 °C на разных носителях содержащий 0,5 % родиевых катализаторах. Как видно, из экспериментальных данных конверсия бензола составляет 60 % при давлении 30 атм. на цеолитном катализаторе, а на глиносодержащем цеолите 65 % при давлении 35 атм.

Немаловажную роль при синтезе цеолитов играет структурообразующая добавка, в качестве которой чаще всего используются токсичные и взрывоопасные соединения, что создает определенные трудности при промышленном производстве катализаторов. В

связи с этим большое значение имеет разработка способов синтеза высококремнеземных цеолитов с использованием в качестве структурообразователей недорогих, доступных и нетоксичных соединений как глина. Нами были синтезированы родиевый цеолит с использованием в качестве структурообразующего компонента глину [6].

Для использования цеолитовых катализаторов в промышленных установках необходимо повысить его механическую прочность путем введения в состав цеолита связующего вещества.

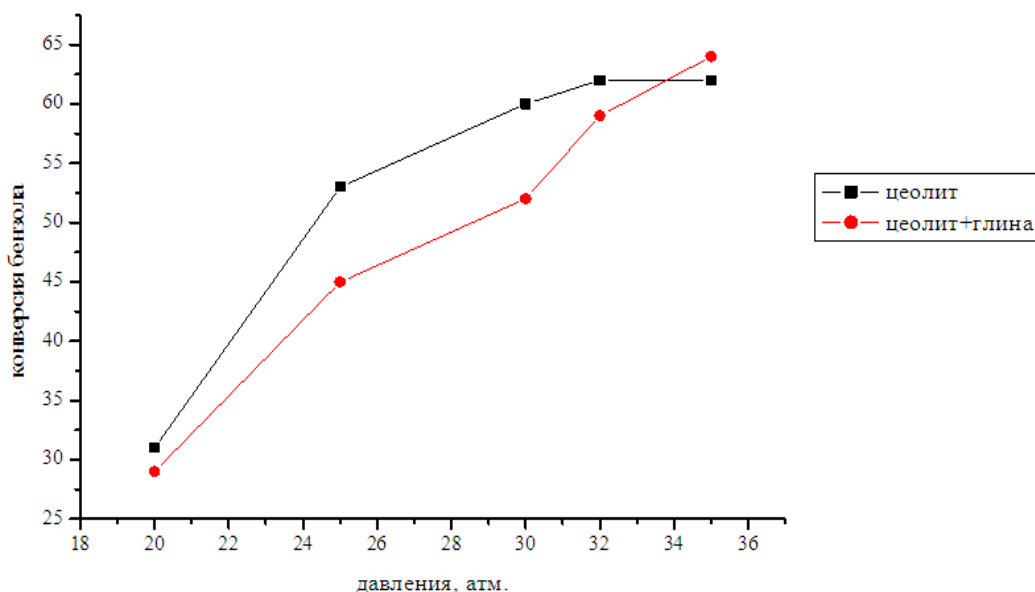


Рис. 4 – Зависимость конверсии бензола от времени при давлении 30 атм. при температуре

Для этих целей была выбрана глина, содержание которого в составе катализатора изменяли от 10 до 30 % масс. Смешение образца глины приводит к снижению его кислотности, но удельная поверхность увеличивается. Особенно существенное влияние на структуру цеолитов оказывает содержание глины (10 %) и также на выход целевых продуктов при более высоких температурах и давлениях. Это означает о том, что структура глиносодержащего цеолита во время зауглероживания претерпевает структурные изменения и становится стойким к процессам закоксовывания. Дальнейшее повышение содержания глины в цеолите уменьшают механическую прочность при зауглероживании. Образцы, содержащие 20 и 30 % глины, характеризуются непрочной структурой. Поэтому дальнейшее добавление глины в цеолит является не целесообразным. Так как полученные гранулы быстро рассыпаются.

Целевым продуктом при гидрировании бензола являются преимущественно циклогексан. Полученный продукт можно использовать в качестве высокооктанового компонента моторных топлив, а также в качестве сырья для нефтехимических процессов. В таблице 5 показаны продукты реакции гидрирования бензола получаемые в зависимости от температуры продуктов гидрирования бензола. Выход продуктов зависит не только от температуры, но также от активности катализатора и давления.

Заключение

Полученные результаты показали, что при исследовании каталитической активности родиевых катализаторов активным и селективным является катализатор с 1% родиевый цеолит при испытании, которого в реакционной смеси наблюдается образование максимального количества целевых продуктов. При более высоких температурах в значительной степени происходит алкилирования бензола, в результате снижается выход циклогексана.

Карбонизованные абрикосовые косточки, модифицированные 0.5 % родием проявляет каталитическую активность в реакции гидрирования бензола в температурном режиме, но при увеличении объемной скорости быстро теряет активность.

Родиевый катализатор, на оксиде алюминия прокаленный при 550 °С, показал заметно меньшую стабильность работы в гидрировании бензола по сравнению с другими образцами.

0.5 % родий глиносодержащий цеолит проявляет каталитическую активность в реакциях гидрирование бензола в интервале температур 280-350 °С, а также обладает высокой селективностью по выходу ЦГ, ДМБ.

В результате удастся существенно улучшить экологические характеристики моторного топлива для достижения параметров, отвечающих стандарту Евро-4.

Литература

1. Технический регламент Таможенного Союза ТР ТС 013/2011 «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту». Утвержден Решением комиссии Таможенного союза № 826 от 18.10.2011
2. Пат. РФ № 2501842.
3. Haijie Sun, Yajie Pan, Shuaihui Li, Yuanxin Zhang, Yingying Dong, Shouchang Liu, Zhongyi Liu. Selective hydrogenation of benzene to cyclohexene over Ce-promoted Ru catalysts // Journal of Energy Chemistry. 2013. Vol. 22. No. 5. P. 710-716.
4. Ji Bong Joo, Pil Kim, Wooyoung Kim, Younghun Kim, Jongheop Yi. Effect of the preparation conditions of carbon-supported Pt catalyst on PEMFC performance // J. Appl. Electrochem. 2009. Vol. 39. P. 135-140.
5. Liu Zhongyi, Sun Haijie, Wang Dongbin, Guo Wei, Zhou Xiaoli, Liu Shouchang, Li Zhongjun. Selective Hydrogenation of Benzene to cyclohexene over Ru-Zn catalyst with Nanosized Zirconia as Dispersant // Chin. J. Catal. 2010. Vol. 31. P. 150-152.
6. Stanislaus A., Marafi A., Rana M.S. Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production // Catal. Today. 2010. Vol. 153. P. 1-68.

RH- PROMOTED CARBON CATALYSTS TO OBTAIN CLEAN COMPONENTS OF MOTOR FUELS

**S.K. Tanirbergenova, N.K. Zhylybaeva, A. Temirkhan, G.M. Naurzbaeva,
G. M. Moldazhanova, Z.A. Mansurov**

Institute of Combustion Problems

E-mail: sandu2201@mail.ru

Abstract

The increased content of aromatic hydrocarbons impairs environmental and technological properties of fuels: increased tendency towards carbon formation; increased particulate emissions from the engines. In order to reduce the content of aromatics in the oil fractions we use dearomatization process performed based on the hydrogenation of benzene to cyclohexane over Rh- promoted catalyst. The process is conducted at a rhodium catalyst that operates under mild conditions and has greater selectivity for compounds with a terminal double bond. In this work we developed synthesis method of carbon matrix and active ingredients promoted methods. Synthesized Rh carbon catalysts inflicted on clay and the carbonized apricot pits. The influence of Rh content in the hydrogenation of benzene. Identified the optimal conditions for the hydrogenation reactions of aromatic hydrocarbons over Rh catalysts inflicted on various matrixes. Investigated the physic-chemical characteristics of the promoted carbon materials.

РОДИЙ ҚОСЫЛҒАН МОДИФИЦИРЛЕНГЕН КӨМІРТЕК КАТАЛИЗАТОР АРҚЫЛЫ ЭКОЛОГИЯЛЫҚ ТАЗА МОТОР МАЙЫНЫҢ КОМПОНЕНТТЕРІН АЛУ

**С.К. Танирбергенова, Н.К. Жылыбаева, А. Темірхан, Г.М. Наурзбаева,
Г.М. Молдажанова, З.А.Мансуров**

Жану проблемалар институт, 050012, Қазақстан, Алматы, Бөгенбай батыр көш.,172

Аннотация

Көміртегі тасымалдаушылар және белсенді құрамдас компоненттерді қолдану арқылы модификациялау әдістерін синтездеу әдісі. Саз және көміртекті өрікті синтезделген көміртегі родий катализаторлар қолдану. Бензол-интеграциялық нұсқаулықтың родийдің реакцияға әсері. Родий қосылған катализаторлардың ароматты көміртектен гидрлеудің қолайлы режимдері табылды. Модификацияланған көміртек материалдарының физико-химиялық сипаттамалыры зерттелінді.