

KİMYA ELMLƏRİ

УДК 54.9,66.09;547.211

СОПРЯЖЁННОЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ КОМПОНЕНТОВ Ni/MOR/SO₄²⁻-ZrO₂ НА ПРЕВРАЩЕНИЕ СМЕСИ ПРЯМОГОННОГО БЕНЗИНА С АРОМАТИЧЕСКИМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ ВОДОРОДА**Академик НАНА Д.Б. Тагиев¹, С.И. Абасов², С.Б. Агаева², М.Т. Мамедова², Е.С. Исаева², А.А. Искендерова², А.А. Иманова², Р.Р. Зарбалиев², Ф.М. Насирова²**

В работе приведены результаты изучения превращения смеси толуол: прямогонный бензин (Т:ПГБ) =1:1, моделирующий превращение бензина риформинга, в присутствии композиционной каталитической системы Ni/MOR/SO₄²⁻/ZrO₂ (ККС) и ее компонентов, активирующей совместное гидрирование ароматических углеводородов и изомеризационно-диспропорционное превращение компонентов C₈₊. Установлено, что при атмосферном давлении, T=180⁰C и соотношении H₂/углеводород =8 превращение смеси с участием ККС характеризуется 76,8% конверсией толуола, компонентов C₈₊ ПГБ -77,1%, выход изомерных C₅-C₇ алканов достигает 44,7%. На основе сопоставления результатов превращения Т:ПГБ в присутствии отдельных компонентов ККС и их механической смеси сделан вывод о сопряжённом характере воздействия компонентов ККС на процесс и предложен механизм возникновения каталитического синергизма в процессе превращения смеси Т:ПГБ.

Ключевые слова: прямогонный бензин, толуол, катализатор, температура, давление, превращения, метилциклопентан, диметилциклопентан, метициклогексан

Введение

Ужесточение экологических требований к автомобильным топливам предполагает резкое снижение в них количеств ароматических углеводородов [1]. Принимая во внимание, что продукты дегидроциклизационного риформинга прямогонных бензинов содержат более 50% ароматических углеводородов, определяющих их октановые характеристики, отмеченное экологическое требование к топливам требует разработки дополнительных технологических стадий переработки, направленных на снижение их содержания.

Вместе с тем при реализации технологической схемы, способствующей снижению ароматических компонентов в риформате, необходимо решить альтернативную проблему - сохранить высокооктановые характеристики бензинов. В частности, снижение содержания ароматических углеводородов достигается путём компаундирования риформированного

прямогонного бензина (ПГБ) с нериформированной частью сырья [2]. При этом компенсацию снижения октанового числа топлива частично компенсируют дополнительным компаундированием продуктами гидроизомеризации лёгкой фракции прямогонного бензина [3].

Совмещение гидрирования ароматических компонентов бензина риформинга с изомеризацией их продуктов и содержащихся в топливе нормальных и слаборазветвлённых ациклических углеводородов может быть удовлетворительным решением этой проблемы.

Действительно, условия протекания отмеченных реакций практически идентичны и могут реализоваться в присутствии близких по химическому составу катализаторов [4]. Однако, имеющиеся представления об этих реакциях, указывают на сложность решения этой проблемы. Селективности этих процессов трудно регулируемые из-за различий в реакци-

онных способностях отдельных углеводородных молекул, содержащихся в смеси и применения избытка и высоком давлении водорода (1.5-7.0МПа). Поэтому разработка теоретических основ создания автомобильных топлив с низким содержанием ароматических углеводородов является актуальной проблемой нефтехимии и нефтепереработки. Решение этой проблемы требует создания каталитической системы, способной активировать превращение смесей риформата прямогонного бензина и исходного сырья при относительно умеренных температурах и давлениях водорода.

В [5] была показана возможность реализации при умеренных температурах (160-200⁰С) и атмосферном давлении водорода изомеризационно-диспропорционного превращения прямогонного бензина в присутствии композиционной каталитической (КК) системы М/Н – цеолит /SO₄²⁻-ZrO₂ (где М- Ni или Со, цеолит -MOR или MFI). Принимая во внимание возможность гидрирования ароматических углеводородов на схожей каталитической системе М /SO₄²⁻ -ZrO₂/Al₂O₃ [6,7] можно полагать , что каталитические системы М/Н – цеолит /SO₄²⁻ -ZrO₂ могут активировать селективный перевод смесей риформата прямогонного бензина с исходным сырьём в высокооктановый бензин с обеднённым содержанием ароматических углеводородов. Поэтому цель настоящей работы – показать возможность решения поставленной задачи на примере использования КК системы Ni/HMOR/SO₄²⁻/ZrO₂ для гидропревращения модельной смеси толуол: прямогонный бензин (ПГБ) = 1:1(масс) при атмосферном давлении водорода.

Экспериментальная часть

Объектом исследования были модельные катализаторы Ni/HMOR/SO₄²⁻/ZrO₂ и их компоненты (таб.1),приготовленные модифицированием исходного цеолита-деалюминированного морденита с модулем 25, никелем, цирконием а также сульфат-ионами по методике [8]. В качестве источника активных компонентов катализаторов использованы соли: циркония (ZrO(NO₃)₂×2H₂O); никеля (Ni(NO₃)₂×6H₂O) и (NH₄)₂SO₄. В сопоставительных экспериментах

использовали механическую смесь Ni/HMOR и SO₄²⁻/ZrO₂.

Модифицирование морденита солями никеля и циркония проводили методом последовательной пропитки цеолита (24ч) с последующим смешением высушенных и прокаленных образцов со связующим- оксидом алюминия. Все образцы сушили при комнатной температуре и проходили термообработку при 120⁰С (2 ч), 350 (2ч) и 550⁰С (5ч).

Сульфатирование металл-морденитных образцов и ZrO₂, приготовленного по зольгельной методике [9] проводили посредством совместной пропитки водным раствором сульфатирующего агента (NH₄)₂SO₄.

Превращение толуола и ПГБ изучали при атмосферном давлении на лабораторной каталитической установке проточного типа, снабженной кварцевым реактором. Объем катализатора, загружаемого в реактор, варьировали в пределах 1-5см³. Перед опытом проводили восстановление КК системы водородом при 380⁰С (2ч). В качестве сырья использовали смесь ПГБ, полученного из Бакинского нефтеперерабатывающего завода им Г.Алиева и толуол марки (ГОСТ 5798-78), в соотношении ПГБ:Т=1:1.

Превращение сырья на КК системах изучали в атмосфере водорода при температуре 180⁰С, объемной скорости (WHSV= 2ч⁻¹) подачи сырья (мл/мин) и линейной скорости водорода 2л/ч.

Анализ продуктов реакции проводили как непосредственно после реактора, так и из приемников, охлаждаемых сухим льдом. Для анализа проб продуктов превращения газовой смеси в on line режиме использовали хроматограф ЛХМ-80 с пламенно-ионизационным детектором на колонке, длиной 3 м с внутренним диаметром 3 мм, заполненной хромосорбом М, с нанесенным скваланом (10 масс.%).Температура термостатирования 343 К, давление газа-носителя (азот) – 0,8-0,9 кгс/см². Результаты анализа дополнительно контролировали с использованием хроматографа «Auto System XL, Perkin Elmer», позволяющий более точно идентифицировать углеводородный состав продуктов превращения по специально созданной компьютерной программе.

Результаты и их обсуждение

Результаты изучения превращения смеси толуол: ПГБ суммированы в таблице 1. Как следует из полученных данных, HMOR и Ni/HMOR не активны, $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ проявляет

низкую активность и быстро дезактивируется. В отличие от отдельных компонентов, композиционный катализатор $\text{HMOR}/\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ проявляет достаточно высокую активность в превращение смеси толуол : ПГБ.

Таблица 1

**Превращение толуола в смеси ПГБ:Т=1:1
(Т=180°C, О.С=2ч⁻¹, СН₂:Н₂=8, τ=45мин)**

Катализаторы	α^* , Г %*	α С ₈ %	Y **%
HMOR	-	-	-
Ni/HMOR	-	-	-
$\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$	≥ 2	10.2	-
Ni/HMOR/ $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$	76.8	77.1	44.7
HMOR/ $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$	20.2	35.3	44.3
Ni/HMOR + $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$	43.1	53.8	44.5

* α - конверсия

** Y - выход изомерных продуктов

Анализ состава катализата превращения исходной смеси ПГБ: Т=1:1 (табл.2) показал, что в результате контактирования с Ni/HMOR/ $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ катализат претерпевает значительное изменение углеводородного состава. Из сопоставления составов реагента и катализата видно, что интенсивное гидрирование толуола с образованием в продуктах МЦГ и МЦП (табл.2) сопровождается изменениями в составе ациклических углеводородов, характерной особенностью которого является значительный рост в продуктах превращения смеси толуол:ПГБ скелетно изомерных С₅-С₇ углеводородов (табл.1), которые необходимы для поддержания высоких октановых характеристик топлив при целенаправленном снижении в нём ароматических углеводородов.

КК система Ni/HMOR/ $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ состоит из трёх компонентов. Как отмечено выше отдельные составляющие этой системы не активны (Ni/HMOR) или слабоактивны ($\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$). Однако механическая смесь Ni/HMOR+ SO_4^{2-}

/ ZrO_2 этих компонентов проявляет достаточно высокую активность как в гидрировании толуола, так в изомеризационно-диспропорционном превращении С₈₊ компонентов сырья, содержащихся в ПГБ (табл.1). Таким образом каталитическое поведение КК системы и механической смеси компонентов этой системы идентичны.

Анализ продуктов превращения смеси Т:ПГБ в присутствии Ni/HMOR+ $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ и сопоставление его результата с аналогичным результатом превращения этой смеси в присутствии Ni/HMOR/ $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ (табл.3) является подтверждением приведённого выше предположения. Таким образом эффективное гидрирование толуола при атмосферном давлении, совмещённое с изомеризационно-диспропорционным превращением С₈₊ парафинов, есть следствие сопряжённого синергетического воздействия компонентов КК системы на процесс.

Таблица 2

**Превращение толуола в смеси ПГБ:Т=1:1 на Ni/HMOR/SO₄²⁻/ZrO₂
(T=180⁰C, O.C=2ч⁻¹, CH₂:H₂=8, τ=45мин)**

τ, мин	Состав катализата, масс. %											
	C ₄	и-C ₅	C ₅	и-C ₆	C ₆	МЦП	и-C ₇	C ₇	ДМЦП	МЦГ	C ₈₊	Т
0*	1.0	2.1	2.2	3.2	2.7	0	10.5	2.8		0	23.6	51.9
15	8.1	8.0	6.2	10.5	5.9	22.6	13.2	-	5,0	9.5	5.6	5.4
30	9.1	8.9	6.9	11.4	6.6	21.7	12.0	-	2,1	3,9	5.4	12.0
45	9.2	9.1	6.6	11.7	6.3	21.7	12.0	-	2,1	3,9	5.4	12.0

*- состав исходного сырья, МЦП-метилциклопентан, ДМЦП-диметилциклопентан, МЦГ-метициклогексан

Таблица 3

**Превращение толуола в смеси ПГБ:Т=1:1 на композиционных катализаторах
(T=180⁰C, O.C=2ч⁻¹, CH₂:H₂=8, τ=45мин)**

Катализатор	Состав катализата, масс%											
	C ₄	и-C ₅	C ₅	и-C ₆	C ₆	МЦП	и-C ₇	C ₇	ДМЦП	МЦГ	C ₈₊	Т
HMOR/SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂	3.3	5.2	3.1	7.0	3.4	5.4	14.5	-	0.5	0.9	15.3	41.4
Ni/HMOR + SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂	5.3	5.3	5.2	9.4	5.6	10.1	16.0	-	0.9	1.8	10.9	29.5
Ni/HMOR/ SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂	9.2	9.1	6.6	11.7	6.3	21.7	12.0	-	2.1	3.9	5.4	12.0

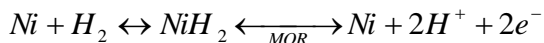
Что касается роли нанесённого на цеолит никеля, то согласно полученным данным (табл.1) его наличие в КК системе приводит к значительному повышению превращения смеси Т:ПГБ. Из сопоставления данных по превращению смеси на КК системах Ni/HMOR/ SO₄²⁻/ZrO₂ и HMOR/SO₄²⁻/ZrO₂ видно, что отсутствие в системе никелевого компонента приводит более чем в 3,5 раза снижению конверсии толуола и двукратному уменьшению концентрации C₈₊ компонентов, содержащихся в исходной смеси Т:ПГБ. Анализ продуктов превращения смеси также показывает, что введение в КК систему никеля приводит к возрастанию выхода газообразных C₄ алканов. Принимая во внимание полное отсутствие активности Ni/HMOR в превращении смеси, можно предположить отсутствие прямого участия никеля в гидрировании Т и изомеризационно-диспропорционном превращении C₈₊ компонентов смеси. Однако рост

гидрирующей активности и повышение выхода продуктов гидродеструкции C₄ алканов указывает на сохранение высокой гидрирующей способности этого компонента КК системы.

Активность подобных КК систем в изомеризационно - диспропорционном превращении n-алканов объясняется сопряжённым воздействием на процесс ред -окс. центров, расположенных на SO₄²⁻/ZrO₂, и кислотно-основных, локализованных на цеолитных компонентах [9]. Как показано выше, для HMOR/SO₄²⁻/ZrO₂ характерна относительно низкая активность, а Ni/HMOR неактивен в превращении смеси Т:ПГБ. Следовательно, повышение активности КК системы с участием никеля связано с ростом активности кислотного компонента. Принимая во внимание протекание процесса в среде водорода, такое повышение активности можно объяснить эф-

фектом спиловера, позволяющем увеличить концентрацию протонов на носитель-цеолите.

Таким образом благодаря эффекту спиловера:



возникает синергизм воздействия компонентов КК системы, способствующий резкому повышению его активности в гидропревращении смеси Т:ПГБ при атмосферном давлении.

Заклучение

Полученные результаты показывают, что путём подбора компонентов М/Н – цеолит /SO₄²⁻-ZrO₂ катализатора и условий процесса, возможно решить проблему производства высокооктановых бензинов с лимитированно низким содержанием ароматических углеводородов при достаточно мягких условиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Липидус А.Л., Крылов И.Ф., Жагфаров Ф.Г., Емельянов В.Е. Альтернативные моторные топлива. М:ЦентрЛитНефтеГаз, 2008, с.132-152

2. Ясакова Е.А., Ситдикова А.В., Ахметов А.Ф. Тенденции развития процесса изомеризации в России и за рубежом // Нефтегаз.дело, 2010, №1, с.1-19

3. Оно, У.А. Survey of a mechanism in catalytic isomerization of alkanes // Catal.Today, 2003, vol.81, p.3-16

4. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. М. Академкнига; 2004, 610 с.

5. Абасов С.И., Агаева С.Б., Тагиев Д.Б., Мамедова М.Т. Влияние газообразных алканов на превращение прямогонного бензина в присутствии композиционных катализаторов Со(Ni)(ZSM-5,MOR, Al₂O₃)/SO₄²⁻/ZrO₂ // Журнал прикладной химии, 2021, т.94, вып.7, с.909-918

6. Казаков М.О., Лавренов А.В., Бельская О.Б. Гидроизомеризация бензолсодержащих бензиновых фракций на катализаторе Pt/SO₄²⁻-ZrO₂-Al₂O₃ III. Гидрирующие свойства катализатора // Кинетика и катализ, 2012, т. 53, № 1, с. 104-109

7. Казаков М.О., Лавренов А.В., Бельская О.Б. Гидроизомеризация бензолсодержащих бензиновых фракций на катализаторе Pt/SO₄²⁻ - ZrO₂ - Al₂O₃. Превращения модельного и реального сырья // Катализ в промышленности, 2013, № 3, с.15-21

8. Абасов С.И., Агаева С.Б., Тагиев Д.Б., Мамедова М.Т. Совместная конверсия н-гексана и н-бутана на цирконий-цеолитных катализаторах // Журнал катализ в промышленности, 2015, т.15, вып.4, с.73-78

9. Абасов С.И., Агаева С.Б., Тагиев Д.Б., Мамедова М.Т. Превращение прямогонного бензина в C₅-C₆ алканы на композиционных катализаторах Со(Ni)HZSM-5/SO₄²⁻-ZrO₂ // Журнал прикладной химии, 2019, т.92, вып.2, с.197-203

¹Институт катализа и неорганической химии им. М.Ф. Нагиева
Министерства науки и образования Азербайджана

²Институт нефтехимических процессов
им. Ю.Г. Мамедалиева

Министерства науки и образования Азербайджана
memmedova-melahet@mail.ru

BİRBAŞA QOVULMA BENZİNİ VƏ AROMATİK KARBOHİDROGENLƏR QARIŞIĞININ HİDROGENİN ATMOSFER TƏZYİQİNDƏ ÇEVİRLMƏSİNƏ Ni/MOR/SO₄²⁻-ZrO₂ KOMPONENTLƏRİNİN ƏLAQƏLİ KATALİTİK TƏSİRİ

D.B. Tağıyev, S.İ. Abasov, S.B. Ağayeva, M.T. Məmmədova,
Y.S. İsayeva, A.Ə. İskəndərova, A.Ə. İmanova, R.R. Zərbəliyev, F.M. Nəsirova

Məqalədə riforming benzininin çevrilməsini modelləşdirən toluol:birbaşa qovulma benzini qarışığının (T:BQB)= 1:1 aromatik karbohidrogenlərin hidrogenləşməsi və C₈₊ komponentlərinin izomerləşdirici-disproporsiyalaşdırıcı çevrilməsini birgə aktivləşdirən Ni/HMOR/SO₄²⁻/ZrO₂ kompozisiya tərkibli katalitik sistem (KKS) və onun komponentlərinin iştirakı ilə çevrilməsinin tədqiqinin nəticələri verilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, atmosfer təzyiqi, T=180°C və H₂/karbohidrogen = 8 şəraitində qarışığın KKS iştirakı ilə çevrilməsi toluolun 76.8 %, BQB-nin C₈₊ komponentinin 77.1% konversiyası ilə xarakterizə olunur və bu zaman C₅-C₇ izomer alkanların çıxımı 44.7%-ə çatır. KKS-nin ayrı-ayrı komponentlərinin və onların mexaniki qarışığının iştirakı ilə T:BQB qarışığının çevrilməsinin nəticələrinin müqayisəsinə əsasən, KKS komponentlərinin prosesə əlaqəli təsiri haqqında nəticəyə gəlinmiş və T:BQB qarışığının çevrilməsi prosesində katalitik sinergizmin meydana çıxma mexanizmi təklif edilmişdir.

Açar sözlər: birbaşa qovulma benzini, toluol, katalizator, temperatur, təzyiq, çevrilmə, metiltsiklopentan, dimeiltsiklopentan, metiltsikloheksan

**CONJUGATED CATALYTIC EFFECT OF THE COMPONENTS OF Ni/MOR/SO₄²⁻-ZrO₂ ON THE
CONVERSION OF A MIXTURE OF STRAIGHT-RUN GASOLINE AND AROMATIC
HYDROCARBONS AT ATMOSPHERIC PRESSURE OF HYDROGEN**

**D.B. Taghiyev, S.I. Abasov, S.B. Agayeva, M.T. Mamedova,
Y.S. Isaeva, A.A. Iskenderova, A.A. Imanova, R.R. Zarbaliyev, F.M. Nasirova**

The paper presents the results of studying the conversion of a mixture of toluene: straight-run gasoline (T:SRQ) = 1:1, modeling the conversion of reforming gasoline, in the presence of a composite catalytic system Ni/HMOR/SO₄²⁻/ZrO₂ (CCS) and its components, activating the joint hydrogenation of aromatic hydrocarbons and isomerization-disproportionate transformation of C₈₊ components. It has been established that at atmospheric pressure, T=180°C and the ratio H₂/hydrocarbon =8, the transformation of the mixture with the participation of CCS is characterized by 76.8% conversion of toluene, 77.1% conversion of C₈₊ components of SRQ and the 44.7% yield of isomeric C₅-C₇ alkanes. Based on a comparison of the results of the T:SRQ conversion in the presence of individual CCS components and their mechanical mixture, a conclusion was made about the conjugated nature of the effect of the CCS components on the process and a mechanism for the occurrence of catalytic synergy in the process of conversion of the T:SRQ mixture was proposed.

Keywords: *straight-run gasoline, toluene, catalyst, temperature, pressure, transformation, methylcyclopentane, dimethylcyclopentane, methicyclohexane*