

УДК 662. 74:552. 578

**Каталитическая гидрогенизация антрацена и дифенила
в присутствии псевдогомогенной каталитической добавки**

**Catalytic hydrogenation of anthracene and biphenyl
in the presence of pseudohomogeneous catalytic additive**

Ма Фэн Юнь¹, Татеева А.Б.², Байкенов М.И.², Гудун К.А.²

¹Синьцзянский университет, Урумчи, КНР;

²Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (E-mail: ketoenol@mail.ru)

Темірдің нанобөлшектері қатысында сутек ауасында антрацен-дифенил модельді қоспасының каталитикалық гидрогенизация процесі суреттелген. Темірдің наноөлшемді бөлшектерінің микросуреттері келтірілген. Полиароматты көмірсутектердің гидрогенизациясының кинетикалық кескіні көрсетілген. Псевдогомогенді каталитикалық қоспа қатысында полиароматты көмірсутектер гидрогенизаттар қоспасының топтық құрамының конверсиясының жылдамдық тұрақтылары есептелген. Полиароматты көмірсутектер гидрогенизация қоспасының ұзақтылығынан гидрогенизаттың топтық құрамының шығымына байланысы орнатылды. Хроматомасс-спектрометрия әдісі арқылы каталитикалық гидрогенизация процесі кезіндегі реакция өнімі анықталды.

The process of catalytic hydrogenation of the anthracene-biphenyl model mixture in hydrogen atmosphere in the presence of iron nanoparticles was described. The microphotographs of iron nanoparticles were given. The kinetic scheme of polyaromatic hydrocarbons hydrogenation was shown. The conversion rate constants of the group composition of polyaromatic hydrocarbons mixture hydrogenizates in the presence of pseudohomogeneous catalytic additive were calculated. The dependence of the yield on the group composition of hydrogenizat on the hydrogenation duration of the polyaromatic hydrocarbons mixture was established. The reaction products obtained in process of catalytic hydrogenation were identified by the method of gas-chromatography-mass spectrometry.

Потребность в нефтепродуктах растет с каждым годом. Необходим поиск новых подходов в решении вопросов получения различных видов жидкого топлива в связи с увеличением стоимости добычи и транспортировки нефти, мероприятий по охране природы. И перспективным направлением в этой области является поиск новых катализаторов или каталитических систем. Основным решением проблемы получения синтетической нефти в странах СНГ и дальнего зарубежья является метод прямой гидрогенизации.

Наравне с разработками теории и технологии гидрогенизации углей и установления принципов управления этим процессом изучается превращение индивидуальных углеводородов, моделирующих органическую массу угля, в среде водорода.

Катализаторы гидрогенизации углей можно классифицировать на гетерогенные, растворимые (гомогенные) системы и расплавы [1]. Согласно Б.Н.Кузнецову, предпочтение следует отдавать растворимым системам, так как при их нанесении достигается наиболее равномерное и тонкое распределение активного металла по поверхности угля.

В работах [2–5] показано, что более эффективными в процессах переработки углеводородного сырья являются катализаторы, вводимые в процесс в виде высокодисперсных частиц, равномерно распределённых во всём объёме сырья. Для обеспечения стабильности системы «катализатор–сырьё» размеры частиц катализатора должны приближаться к диаметру частиц истинных или коллоидных

растворов. Подобные каталитические системы принято назвать псевдогомогенными. Псевдогомогенные каталитические добавки (ПГКД) в настоящее время используются в процессах гидрокрекинга тяжёлых нефтяных остатков и фракционирования нефтяного сырья. В качестве ПГКД в нефтепереработке используют растворимые в нефтяном сырье наftenаты молибдена [2], алкилфосфат и сульфат молибдена [3], эмульсия водного раствора парамолибдата аммония [4] и др. Применение псевдогомогенных катализаторов позволяет снизить температуру и давление процесса, увеличить глубину превращения сырья и выход целевого продукта.

На рисунке 1 изображен механизм формирования глобулы катализатора из водного раствора парамолибдата аммония (ПМА) в процессе нагрева и диспергирования нефтяного сырья.

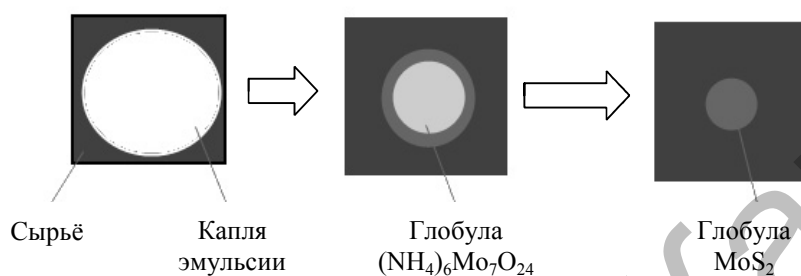


Рис. 1. Механизм формирования глобулы MoS_2 из эмульгированного Мо-содержащего катализатора при нагревании эмульсии [4]

Уже давно установлено [6], что в процессах гидрогенизации наблюдаются реакции гидрирования, изомеризации, деструкции и алкилирования ароматических углеводородов. Нами была проведена гидрогенизация смеси антрацена и дифенила с добавлением сульфата железа в автоклавных условиях. Целью данной работы было установление влияния ПГКД на гидрогенизацию смеси полиароматических углеводородов; установление кинетики гидрогенизации данной модельной смеси.

Модельная смесь состояла из антрацена и дифенила. Антрацен и дифенил взяли в равных количествах, по 0,59 г. В качестве ПГКД использовали 5 %-ный водный раствор сульфата железа (II). Гидрогенизацию смеси антрацена и дифенила проводили в реакторе высокого давления (автоклаве) с внутренней мешалкой. Продолжительность гидрогенизации полиароматической смеси в автоклавных условиях варьировалась от 20 до 60 минут при температуре 400°C и начальном давлении водорода 6 МПа, объем автоклава 0,05 л.

В процессе каталитической гидрогенизации модельной смеси ПГКД сульфат железа (II) генерируется в наноразмерный сульфид железа (рис. 2).

На рисунке 2 показано образование наноразмерных частиц сульфида железа, представленных в виде нанотрубок.

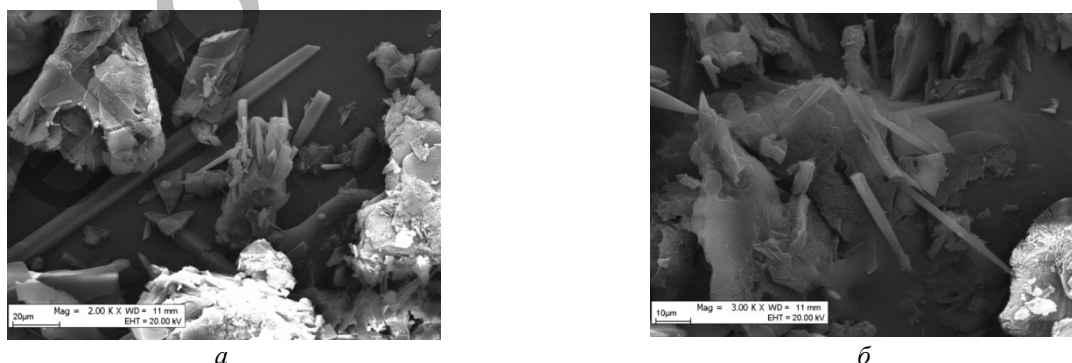


Рис. 2. Микрофотография наноразмерных частиц сульфида железа; время обработки: *a* — 20 минут; *б* — 40 минут

Анализ жидких продуктов гидрогенизации антрацено–дифениловой смеси выполняли на хромато-масс-спектрометре 7890A Agilent Technologies. Анализ гидрогенизата с помощью ХМС показал,

что получаемый гидрогенизат состоит из гидроароматических углеводородов с одним и двумя нафтеновыми кольцами, продуктами деструкции, алкилирования и изомеризации. Как показал анализ, антрацен гидрируется очень быстро в интервале от 20 до 60 минут, дифенил — с умеренной скоростью, а образуемый гидроароматический углеводород имеет одно нафтеновое кольцо.

На рисунке 3 показана кинетическая схема гидрогенизации смеси, состоящей из полиароматических углеводородов.

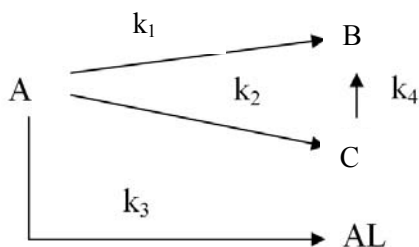


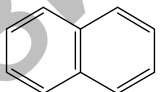
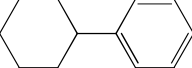
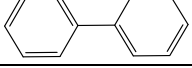
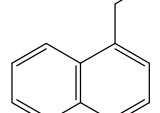
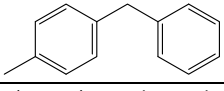
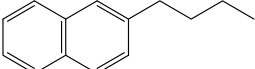
Рис. 3. Кинетическая схема гидрогенизации смеси полиароматических углеводородов в присутствии наноразмерного катализатора

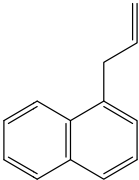
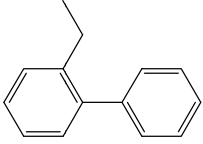
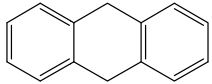
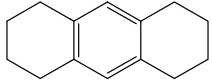
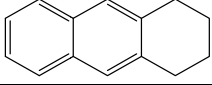
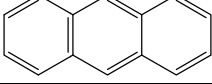
Анализ ХМС гидрогенизатов в таблице 1 показывает, что до 40 минут в гидрогенизате продукты гидрирования представлены производными гидроароматических углеводородов антрацена (имеющих по 1 и 2 нафтеновых колец), а дифенил до 40 минут не гидрируется, а дает только алкилпроизводные дифенила. Гидрирование дифенила начинается после 40 минут автоклавной обработки смеси. Антрацен гидрируется с большой скоростью, а дифенил — с умеренной. Высокая степень конверсии антрацена, по-видимому, связана с высокой активностью наноразмерных частиц.

Анализ литературы показывает [7], что в присутствии гетерогенных катализаторов (сульфида железа или оксида железа) скорость гидрирования дифенила очень низкая. Нами в присутствии наноразмерного катализатора удалось повысить выход гидропроизводных дифенила до 10–12 %, тогда как в присутствии гетерогенных катализаторов выход гидропроизводных дифенила не превышал 2–5 %.

Таблица 1

Выход продуктов процесса гидрогенизации модельной смеси антрацена и дифенила

Название продукта	Структурная формула	Продолжительность процесса, мин				
		20	30	40	50	60
1	2	3	4	5	6	7
Нафталин		2,1	3,0	3,57	3,8	4,1
Циклогексилбензол		–	–	–	10,1	11,8
Дифенил		50,1	50,2	51,36	38,8	30,9
1-Этилнафталин		1,5	2,0	3,94	4	3,7
1-Метил-4-(фенилметил)бензол		0,5	2,1	4,36	4,7	5,7
2-Бутилнафталин		0,3	0,55	0,68	1	1,5

1	2	3	4	5	6	7
1-(2-Пропенил)-нафталин		1,5	1,8	2,05	2,15	2,3
2-Этил-1'1'-дифенил		1,3	3,8	5,80	5	4,8
9,10-Дигидроантрацен		5,0	6,4	8,12	9,5	12,8
1,2,3,4,5,6,7,8-Октагидроантрацен		0,1	0,12	0,15	0,5	0,3
1,2,3,4-Тetraгидроантрацен		6,4	15,2	17,67	19,3	21,1
Антрацен		10,3	4,2	2,0	1,35	1

На рисунке 4 показана кинетическая зависимость группового состава гидрогенизата от времени контакта. Анализ кривых показывает, что при увеличении продолжительности выход групповых составов гидрогенизата увеличивается. В условиях автоклавной обработки смеси наблюдается высокая скорость протекания реакции деструкции и гидрирования полиароматических углеводородов.

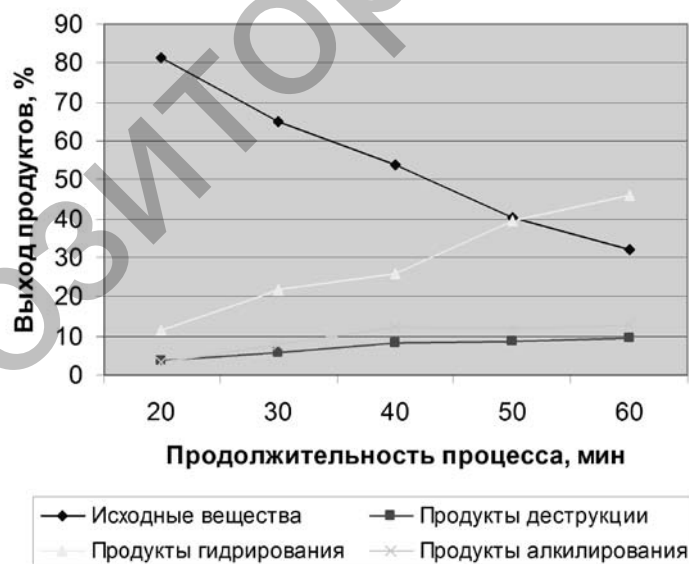


Рис. 4. Зависимость выхода по групповому составу гидрогенизата от продолжительности гидрогенизации смеси полиароматических углеводородов

На основе кинетической схемы и результатов гидрогенизации смеси полиароматических углеводородов (рис. 3, 4) нами была составлена кинетическая модель гидрогенизации смеси антрацена и дифенила, которая представлена в виде системы дифференциальных уравнений:

$$\frac{dA}{dt} = -(k_1 + k_2 + k_3)A,$$

$$\frac{dB}{dt} = k_2 A + k_4 C,$$

$$\frac{dC}{dt} = k_2 A - k_4 C,$$

$$\frac{dAL}{dt} = k_3 A,$$

где $[A]$, $[B]$, $[C]$, $[AL]$ — массовые доли группового состава гидрогенизаторов в момент времени, t ; $[A]$ — смесь полиароматических углеводородов; $[B]$ — групповой состав гидрогенизатора продуктов деструкции; $[C]$ — групповой состав продуктов гидрирования; $[AL]$ — групповой состав продуктов алкилирования; k_i — константа скорости гидрогенизации смеси полиароматических углеводородов, мин^{-1} , k_1 — константа скорости реакции деструкции смеси полиароматических углеводородов; k_2 — константа скорости реакции гидрирования смеси полиароматических углеводородов; k_3 — константа скорости алкилирования смеси полиароматических углеводородов; k_4 — константа скорости деструкции продуктов гидрирования.

Расчет системы дифференциальных уравнений проводили с использованием программы «Поиск» [8]. Рассчитанные константы скорости приведены в таблице 2.

Т а б л и ц а 2

Рассчитанные константы скорости гидрогенизации смеси полиароматических углеводородов в присутствии наноразмерного катализатора

T, K	$k_1, \text{мин}^{-1}$	$k_2, \text{мин}^{-1}$	$k_3, \text{мин}^{-1}$	$k_4, \text{мин}^{-1}$
673	0,00937	0,04107	0,01588	0,02687

В таблице показано, что лимитирующая скорость конверсии смеси полиароматических углеводородов является стадия превращения смеси полиароматических углеводородов в продукты деструкции. На основе рассчитанных констант скоростей получен ряд гидрогенизации смеси полиароматических углеводородов. Скорость конверсии группового состава гидрогенизаторов снижается в следующем ряду:

$$k_2 > k_4 > k_3 > k_1.$$

Таким образом, рассчитаны константы скорости конверсии группового состава гидрогенизаторов смеси полиароматических углеводородов в присутствии наноразмерного катализатора ($T = 400 \text{ }^\circ\text{C}$). Установлен ряд скорости конверсии группового состава смеси полиароматических углеводородов антрацена и дифенила. Установлено, что имеет место значительное различие в реакционной способности подвергаться гидрогенизации антрацена и дифенила в смеси, что хорошо иллюстрирует неравную реакционную способность органической массы первичной каменноугольной смолы.

Работа проводилась при финансовой поддержке Key Laboratory of Oil & Gas Fine Chemicals, Ministry of Education & Xinjiang Uyghur Autonomous Region, Xinjan University.

References

1. Kuznetsov B.N. Catalysis of coal and biomass chemical reactions. — Novosibirsk: Nauka, 1990. — 259 p.
2. Krichko A.A., Ozerenko A.A. et al. Pseudohomogeneous catalysts, synthesis and features of the formation // Catalysis in the industry. — 2007. — № 2. — P. 30–36.
3. Krichko A.A., Ozerenko A.A. et al. Application of pseudohomogeneous catalysts for deep processing of petroleum coke and raw materials // Catalysis in the industry. — 2007. — № 3. — P. 23–32.
4. Zekel L.A. Molybdenum catalyst systems for the processes of hydrogenation of coal processing // Solid Fuel Chemistry. — 2001. — № 5. — P. 49–56.
5. Zekel L.A., Maloletnev A.S. et al. Principles of synthesis and application of pseudohomogeneous catalysts for hydrogenation of coal and crude oil // Solid Fuel Chemistry. — 2007. — № 1. — P. 35–42.
6. Kalechits I.V. Chemistry of hydrogenation processes in the processing of fuels. — M.: Khimiya, 1973. — 336 p.
7. Kalechits I.V. Coal liquefaction modeling. — M.: IVTAN, 1999. — 229 p.
8. Shakhtakhtinsky T.N., Bakhmanov M.F. Methods for optimization of chemical engineering with computer programs. — Baku: Elm, 1985. — 260 p.