

УДК 662.642:678.742

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ МОДЕЛЬНОЙ СМЕСИ АНТРАЦЕНА И ФЕНАНТРЕНА

© 2019 г. Д. Е. Айтбекова^{1,*}, Ма Фэн Юн², М. Г. Мейрамов³, Г. Г. Байкенова^{4,5}, Ф. Е. Кумаков¹,
А. Тусипхан¹, С. К. Мухаметжанова¹, М. И. Байкенов^{1,**}

¹ Карагандинский государственный университет имени академика Е.А. Букетова,
100028 Караганда, Республика Казахстан

² Синьцзянский университет, 830000 Урумчи, СУАР, Китайская Народная Республика

³ ТОО “Институт органического синтеза и углехимии”, 100008 Караганда, Республика Казахстан

⁴ Карагандинский экономический университет Казпотребсоюза, 100009 Караганда, Республика Казахстан

⁵ Южно-Уральский государственный университет, 454080 Челябинск, Россия

*e-mail: darzhan91@mail.ru

**e-mail: murzabek_b@mail.ru

Поступила в редакцию 11.02.2019 г.

После доработки 22.02.2019 г.

Принята к публикации 02.04.2019 г.

Представлены результаты исследования гидрогенизации смеси антрацена и фенантрена в присутствии нанокатализаторов (Fe_3O_4 , $\beta\text{-FeOOH}$) и каталитических добавок (микросферы, полученные из золы углей Республики Казахстан и нанесенные никелевые и кобальтовые добавки на микросферах). Показана эффективность использования метода “мокрого смешения” для получения никель- и кобальтоксидных каталитических добавок на микросферах в процессе гидрогенизации смеси антрацена и фенантрена. Процесс гидрогенизации смеси полиароматических углеводородов представлен совокупностью реакций гидрирования и деструкции. Исследован индивидуальный химический состав продуктов гидрогенизации смеси антрацена и фенантрена. Установлены активность и селективность катализаторов и каталитических добавок в процессе гидрогенизации смеси полиароматических углеводородов.

Ключевые слова: полиароматические углеводороды, антрацен, фенантрен, каталитическая гидрогенизация

DOI: 10.1134/S0023117719040029

В связи с увеличением потребности в нефтепродуктах актуален поиск новых подходов в решении вопросов получения различных видов жидкого топлива, поэтому наравне с разработками теории и технологии гидрогенизации твердого и тяжелого углеводородного сырья и установления принципов управления этим процессом особое внимание уделяется изучению превращений индивидуальных полиароматических углеводородов и их смесей, моделирующих органическую массу, в среде водорода.

Чтобы ароматические соединения стали компонентами товарных продуктов, их подвергают разукрупнению, которое, применительно к многокольчатой ароматической структуре, складывается из частичного гидрирования и последующей деструкции гидрированных колец в присутствии катализаторов, часто определяющих не только механизм реакций, но и саму возможность их осуществления. В связи с этим трудно отделить

закономерности влияния химического строения кластеров на их реакционную способность в процессах гидрогенизации и деструкции и закономерности влияния природы катализаторов [1].

Цель работы – исследование зависимости реакционной способности смеси модельных объектов (антрацен и фенантрен) в процессе деструктивной гидрогенизации в присутствии нанокатализаторов и каталитических добавок, а также оценка их селективности и активности в реакциях гидрирования и деструкции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения опытов в качестве модельных объектов использовали полициклические углеводороды антрацен (х.ч.) и фенантрен (х.ч.) в соотношении 1 : 1, в качестве нанокатализаторов – Fe_3O_4 [2], $\beta\text{-FeOOH}$ [3] и каталитических добавок – микросферы, полученные из золы углей Респуб-

Таблица 1. Химический состав микросфер, солей никеля и кобальта, нанесенных на микросферы

| Индивидуальный химический состав | Содержание веществ, мас. % | | |
|----------------------------------|----------------------------|----------------|----------------|
| | микросфера | NiO/микросфера | CoO/микросфера |
| SiO ₂ | 56.92 | 26.35 | 26.11 |
| Al ₂ O ₃ | 35.96 | 19.55 | 18.86 |
| Fe ₂ O ₃ | 2.97 | 2.28 | 4.05 |
| CaO | 0.78 | 1.06 | 1.03 |
| MgO | 1.25 | 1.93 | 0.48 |
| K ₂ O | 0.83 | 0.42 | 0.48 |
| Na ₂ O | 0.92 | 0.31 | 0.37 |
| P ₂ O ₅ | 0.09 | 0.08 | 0.06 |
| MnO | 0.04 | 0.06 | 0.06 |
| TiO ₂ | 1.72 | 0.93 | 0.92 |
| NiO | – | 47.03 | – |
| CoO | – | – | 47.58 |

лики Казахстан и нанесенные на поверхность микросфер солей никеля и кобальта методом “мокрого смешения”.

Отмечено, что микросферы – основная часть угольной золы, характеризующаяся потенциальной добавочной стоимостью, могут использоваться во многих промышленных процессах в связи с уникальными свойствами, такими, как высокая термическая устойчивость, технологичность и прочность. Образование микросфер, их характеристики и извлечение из золы рассмотрены в [4].

Индивидуальный химический состав микросфер, использованных в качестве каталитической добавки, а также в качестве подложки для нанесения растворов солей никеля и кобальта, определяли по ГОСТу 10538-87 (табл. 1).

Применение катализаторов на носителях с равномерным распределением активной фазы по объему сорбента способствует уменьшению расхода активного компонента и повышению активности катализатора [5]. Одно из условий приготовления катализатора с постоянным химическим составом активного центра – это перенос активирующих добавок, находящихся в растворе, на поверхность трудно растворимых оксидов и их равномерное на ней распределение. Соли никеля и кобальта наносили на микросферы методом

“мокрого смешения”, для чего использовали 20%-ные водные растворы сульфатов никеля и кобальта (массовое соотношение солей и микросфер до обжига составляло 2 : 1). Смесь тщательно перемешивали, после образования густой массы высушивали в сушильном шкафу при 105°C. Полученные образцы подвергали термической обработке в муфельной печи в течение 2 ч при 500°C.

На рис. 1 приведены микрофотографии поверхностей микросфер, никелевых и кобальтовых каталитических добавок на микросферах, полученные на электронном микроскопе *MIRA3 TESCAN*. Видно, что на поверхности микросферы имеются микропоры размером 200–400 нм и неровности.

С помощью лазерного определителя размера частиц *Nano S90* и программного обеспечения *Zetasizer Nano (DTS)* определены размеры частиц микросфер, солей никеля и кобальта на микросферах (рис. 2).

По данным определителя размера частиц, средние диаметры частиц NiO/микросфера и CoO/микросфера составляют 2.82 и 3.67 мкм, соответственно, а средний размер частиц микросфер – 17.8 мкм.

Гидрогенизацию смеси антрацена и фенантрена проводили в автоклаве с внутренней мешалкой

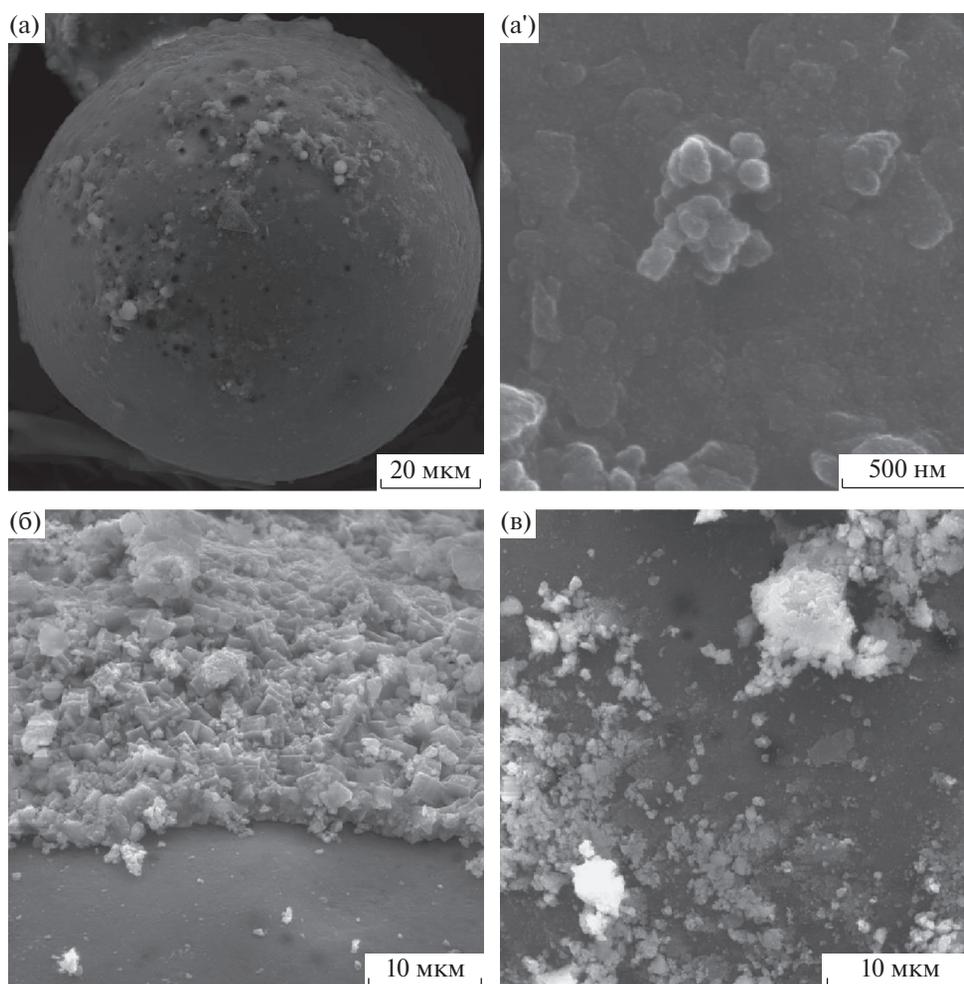


Рис. 1. Микрофотографии поверхностей каталитических добавок: микросфера (20 мкм) – (а); микросфера (500 нм) – (а'); NiO/микросфера (б); CoO/микросфера (в).

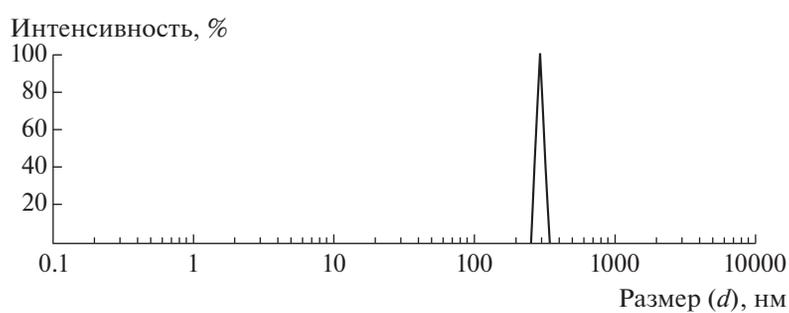


Рис. 2. Размер и распределение частиц в растворе каталитической добавки CoO/микросфера.

(производство КНР), емкостью 0.05 л при начальном давлении водорода 3.0 МПа, температуре 420°C в течение 60 мин. Началом реакции считался момент достижения в автоклаве температуры 420°C при этом давлении составило 12.0 МПа. Массовое содержание нанокатализаторов и ката-

литических добавок в смеси составляет 1.0% на исходную смесь (табл. 2).

Смесь предварительно перемешивали и приготовленную массу загружали в автоклав. Реактор продували водородом, подавали избыточное давление газа. Затем реактор нагревали до необходи-

Таблица 2. Экспериментальные условия проведения процессов гидрогенизации смеси антрацена (0.5 г) и фенантрена (0.5 г)

| № опыта | Количество катализатора, мас. % | | | | | T, °C | P, МПа | τ, мин |
|---------|---------------------------------|---------|------------|----------------|----------------|-------|--------|--------|
| | Fe ₃ O ₄ | β-FeOОН | микросфера | NiO/микросфера | СоО/микросфера | | | |
| 1 | – | – | – | – | – | 420 | 3.0 | 60 |
| 2 | 1 | – | – | – | – | 420 | 3.0 | 60 |
| 3 | – | 1 | – | – | – | 420 | 3.0 | 60 |
| 4 | – | – | 1 | – | – | 420 | 3.0 | 60 |
| 5 | – | – | – | 1 | – | 420 | 3.0 | 60 |
| 6 | – | – | – | – | 1 | 420 | 3.0 | 60 |

мой температуры и выдерживали в течение заданного времени. Скорость нагрева автоклава составляла 10 °С/мин. После эксперимента его охлаждали до комнатной температуры, реакционную смесь растворяли в бензоле. Состав продуктов реакции определяли методом хромато-масс-спектрометрии на газовом хроматографе фирмы *Agilent Technologies 7890A* с масс-спектрометрическим детектором *5975C* и на хроматографе Кристаллюкс-4000М / ПИД-ТИД-ЭЗД.

На рис. 3 приведена хроматограмма продуктов гидрогенизации модельной смеси в присутствии нанокатализатора Fe₃O₄.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В [8] приведены результаты исследования процесса гидрогенизации модельных смесей: антрацен–бензотиофен [6], антрацен–бензотиофен–дифенил [7], и антрацен–бензотиофен–дифенил–фенантрен в присутствии различных каталитических добавок. Анализ литературных источников показал, что при гидрогенизации смесей модельных полиароматических соединений на соотношение продуктов гидрирования, гидрогенолиза и на степень конверсии влияет прежде всего их строение. Например, в случае гидрогенизации без катализатора двухкомпонентной модельной смеси антрацен–бензотиофен, содержание непрореагировавших веществ составляет 23% [6], а гидрогенизация четырехкомпонентной смеси без присутствия катализатора показывает высокую степень конверсии полиароматических углеводородов [8].

Приведенные в работах [6–8] результаты процесса гидрогенизации двух-, трех-, четырехкомпонентных смесей полиароматических углеводородов в присутствии гетерогенных и псевдогомо-

генных катализаторов показали, что расход катализатора составляет от 2 до 5%. Именно это оптимальное количество позволяет добиваться в процессе гидрогенизации полиароматических углеводородов увеличения выхода активного атомарного водорода, который препятствует реакциям конденсации и понижает стабильность ассоциатов, а синтезированный нанокатализатор β-FeOОН [3] по своей активности и селективности при расходе не больше 1% превосходит по активности приведенные в литературе нанокатализаторы и каталитические добавки.

Предварительно была проведена гидрогенизация антрацена [9] и фенантрена по отдельности в условиях: T – 380°С, P – 3.0 МПа, τ – 120 мин, количество катализатора 1.0 мас. %. Выход продуктов гидрогенизации приведен в табл. 3.

При исследовании гидрогенизации модельных объектов по отдельности видно, что конверсия антрацена больше, чем фенантрена; последнее изомеризуется в антрацен больше, чем антрацен в фенантрен и при гидрогенизации фенантрена образовался еще один продукт изомеризации – 9-метил-9Н-флуорен (0.42%).

Химический состав продуктов каталитической гидрогенизации смеси антрацена и фенантрена приведен в табл. 4.

Тот факт, что электронная структура молекулы играет важную роль в процессе гидрогенизации, вытекает из того, что изомеры с разным расположением заместителей существенно различаются по реакционной способности. Линейная и угловая структуры антрацена и фенантрена, соответственно, не только характеризуют стабильность всей молекулы в целом, но и указывают на реакционноспособные положения в основном состоянии, что объясняет стабильность фе-

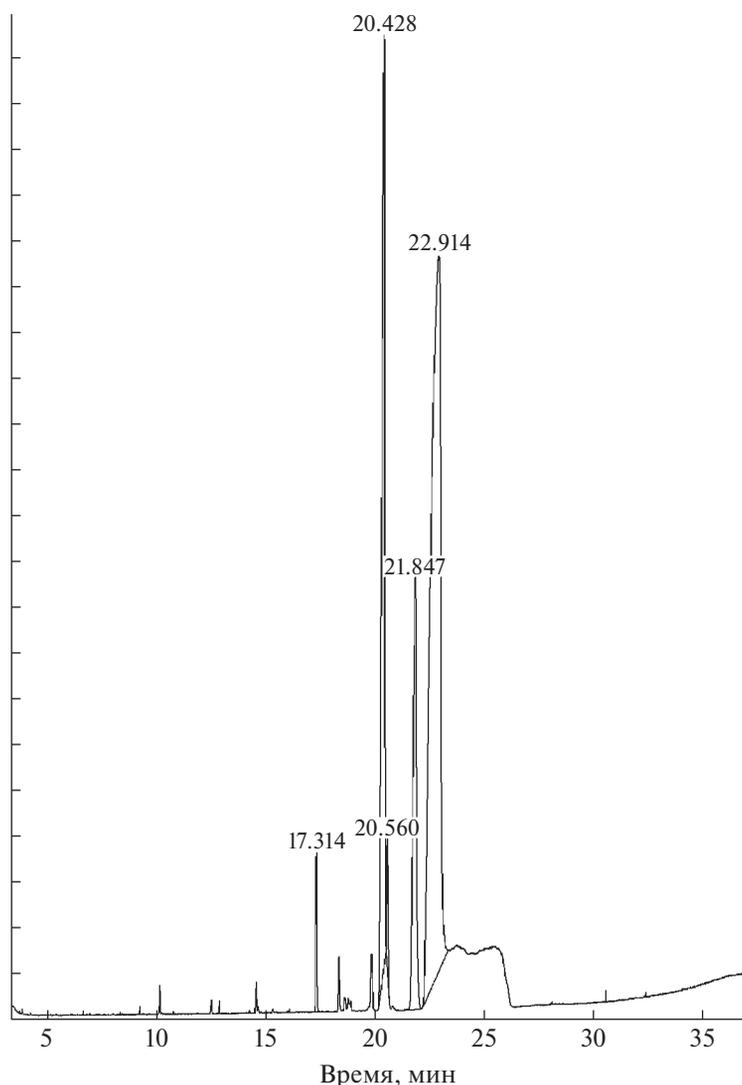


Рис. 3. Хроматограмма продуктов гидрогенизации смеси антрацена и фенантрена в присутствии нанокатализатора Fe_3O_4 .

нантрена и его заметную реакционную способность в положениях 9, 10 (табл. 3).

При переработке смеси полиароматических углеводородов в присутствии катализаторов и каталитических добавок наряду с реакциями расщепления и гидрирования наблюдаются реакции изомеризации шестичленных колец в пятичленные. На рис. 4 приведена схема гидрогенизации смеси антрацена и фенантрена по полученным данным хромато-масс-спектрометрического анализа продуктов реакции.

Известно, что гидрогенизация антрацена и фенантрена протекает ступенчато, с образованием продуктов гидрирования (гидроантраценов и гидрофенантронов) и деструкции (дифенилы, нафталины). По данной схеме, первоначально происходит гидрирование, затем 9,10-дигидрофе-

нантрен изомеризуется до 9-метил-9Н-флуорен и, возможно, 9,10-дигидроантрацен, флуорен далее расщепляются до дифенила и его производных; тетрагидропроизводные антрацена и фенантрена расщепляются до нафталина и производных нафталина.

Сравнение результатов проведения гидрогенизации полиароматических углеводородов по отдельности (антрацен, фенантрен) позволяет предположить, что источник образования флуорена в гидрогенизате смеси – фенантрен. Незначительное количество образовавшегося 9-метил-9Н-флуорена при гидрогенизации смеси в присутствии каталитической добавки CoO /микро-сфера – это продукт изомеризации гидропроизводных фенантрена.

Таблица 4. Выход продуктов реакции в условиях гидрогенизации модельной смеси антрацена и фенантрена (номера опытов из табл. 2)

| № | Соединение | Содержание, мас. % | | | | | |
|----|-----------------------------|---------------------|-----------------------------------|------------|---------------|-------------------|-------------------|
| | | 1. Без катализатора | 2. Fe ₃ O ₄ | 3. β-FeOOH | 4. Микросфера | 5. NiO/микросфера | 6. CoO/микросфера |
| 1 | Нафталин | — | — | — | — | — | 0.98 |
| 2 | 2-Метилнафталин | — | — | — | 1.80 | 3.53 | 2.63 |
| 3 | 1,7-Диметилнафталин | — | — | — | — | 7.67 | 5.96 |
| 4 | 2-Этилнафталин | — | — | — | 3.02 | — | — |
| 5 | 2-Бутилнафталин | 1.06 | — | — | — | 2.50 | 4.18 |
| 6 | 1-Метил-4-фенилметил бензол | 3.27 | 1.40 | 2.79 | 5.25 | 11.42 | 15.49 |
| 7 | Флуорен | — | — | — | 1.62 | 3.78 | 4.73 |
| 8 | 9-Метил-9Н-флуорен | — | — | — | — | — | 2.90 |
| 9 | Дифенилметан | — | — | — | — | — | 1.29 |
| 10 | 2-Метил-1,1'-дифенил | — | — | — | 1.65 | 4.01 | 3.07 |
| 11 | 2-Этил-1,1'-дифенил | 1.80 | — | 1.53 | 2.17 | 7.61 | 10.39 |
| 12 | 9,10-Дигидроантрацен | 14.65 | 23.72 | 18.46 | 13.29 | 22.66 | 32.65 |
| 13 | 9,10-Дигидрофенантрен | 3.10 | 1.73 | 3.39 | 2.64 | — | — |
| 14 | 1,2,3,4-Тетрагидроантрацен | 11.58 | 12.28 | 13.47 | 9.21 | — | 6.20 |
| 15 | 1,2,3,4-Тетрагидрофенантрен | — | — | — | — | 15.98 | 2.04 |
| 16 | Антрацен | 12.81 | 18.96 | 12.63 | 10.73 | 3.94 | 1.32 |
| 17 | Фенантрен | 51.31 | 41.92 | 47.74 | 48.60 | 16.81 | 6.15 |

В работе [5] показана ангулярно-линейная изомеризация 9,10-дигидрофенантрена и 1,2,3,4-тетрагидрофенантрена, соответственно, в 9,10-дигидроантрацен и 1,2,3,4-тетрагидроантрацен. Дальше дигидро- и тетрагидроантрацен дегидрируются с образованием антрацена.

В ходе гидрогенизации смеси происходят расщепление гидропроизводных и частичное дегидрирование. Гидропроизводные полиароматических углеводородов выступают как доноры водорода [10]. Так как антрацен более легко подвергается гидрированию, чем фенантрен, можно сделать вывод о том, что фенантрен хорошо гидрируется в присутствии каталитических добавок NiO/микросфера (38.6%) и CoO/микросфера (40.9%), гидропроизводные фенантрена дают продукты изомеризации — гидропроизводные антрацена. Из табл. 4 видно, что каталитические добавки NiO/микросфера и CoO/микросфера более активны и селективны в процес-

се гидрогенизации смеси полиароматических углеводородов, чем нанокатализаторы Fe₃O₄, β-FeOOH и каталитическая добавка в виде микросфер. Экспериментальные результаты реакций гидрирования и гидрогенолиза смеси полиароматических углеводородов представлены на рис. 5.

В процессе гидрогенизации смеси полиароматических углеводородов без катализатора и каталитической добавки выход продуктов расщепления составил 6.5%, а продуктов гидрирования — 29.3%. При этом осталось более 64% непрореагировавшего вещества, в том числе фенантрена 51.3%, антрацена — 12.8%.

Результаты опыта гидрогенизации смеси антрацена и фенантрена с использованием в качестве нанокатализатора Fe₃O₄ показали, что в значительном количестве преобладают продукты гидрирования, при этом концентрация продуктов гидрирования составила 37.7%, тогда как кон-

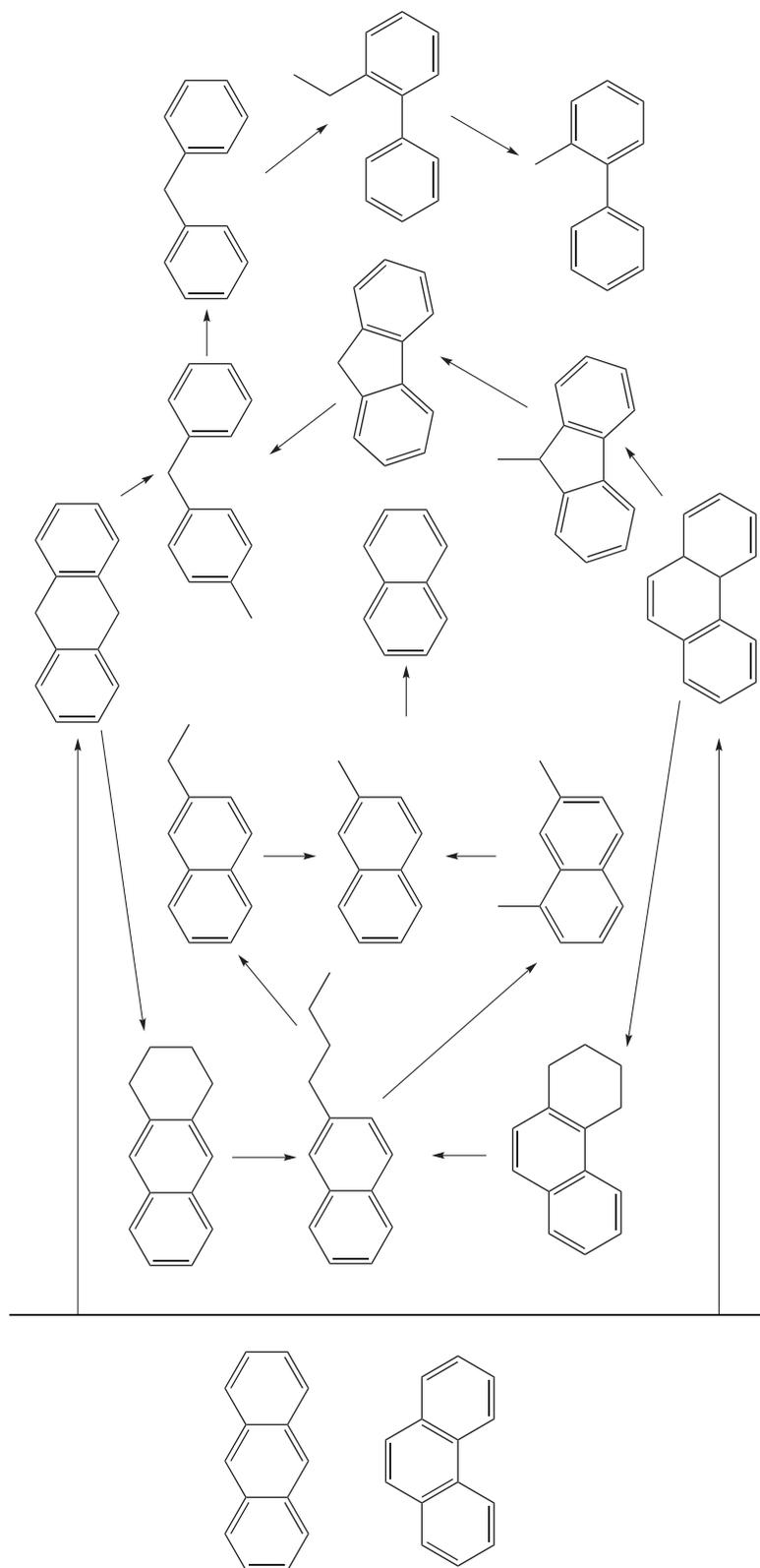


Рис. 4. Схема превращений смеси антрацена и фенантрена при гидрогенизации.

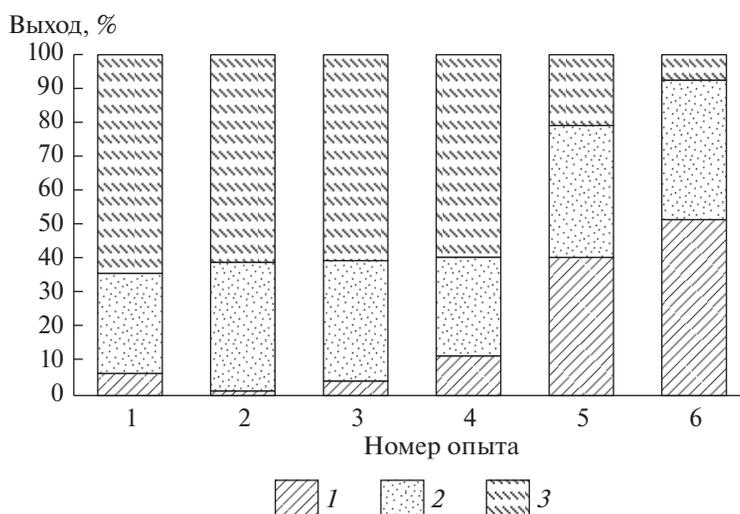


Рис. 5. Выход продуктов реакции без катализатора и в присутствии различных катализаторов и каталитических добавок: 1 – продукты деструкции; 2 – продукты гидрирования; 3 – непрореагировавшие вещества (номера опытов см. в табл. 2 и 4).

центрация продуктов расщепления – всего 1.4% (рис. 5).

Из результатов анализа экспериментов гидрогенизации смеси в присутствии β -FeOОН следует, что в гидрогенизате продуктов гидрирования больше (35.3%), чем продуктов расщепления (4.3%). Добавление в систему нанокатализаторов Fe_3O_4 и β -FeOОН привело к увеличению продуктов гидрирования и уменьшению продуктов деструкции по сравнению с процессом проведения гидрогенизации смеси без катализаторов и каталитических добавок.

При добавлении в смесь микросфер в качестве каталитической добавки выход продуктов деструкции составил 11.7%, а выход продуктов гидрирования практически не изменился и составил 29% в сравнении с выходом продуктов гидрирования при гидрогенизации смеси без катализатора.

В случае никелевой каталитической добавки соотношение содержания продуктов деструкции и гидрирования в гидрогенизате составило ближе к 1 : 1 (соответственно 40.5% и 38.6%), а в случае кобальтовой каталитической добавки продуктов расщепления больше на 10%.

Изучение влияния нанокатализаторов и каталитических добавок гидрогенизации смеси антрацена и фенантрена позволило построить ряд эффективности нанокатализаторов и нанокаталитических добавок: $CoO/микросфера > NiO/микросфера > микросфера > \beta$ -FeOОН $\approx Fe_3O_4$.

Следует отметить влияние никелевых и кобальтовых каталитических добавок на высокую конверсию фенантрена в смеси в продукты гидрирования и гидрогенолиза, а также на увеличение донорной способности гидропроизводных антрацена. По-видимому на активность и селективность никелевых и кобальтовых каталитических добавок влияют размеры наночастиц никеля и кобальта.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, оксид и оксигидроксид железа для модельной смеси антрацена и фенантрена – неэффективные нанокатализаторы относительно выхода продуктов расщепления (табл. 2, опыт 2, 3).

Следует отметить, что $NiO/микросфера$ и $CoO/микросфера$ в качестве каталитических добавок в гидрогенизации смеси антрацена и фенантрена показали высокую активность. Содержание непрореагировавших продуктов в разы меньше, чем при использовании других катализаторов и каталитических добавок или при проведении гидрогенизации без катализатора и каталитической добавки (табл. 2, опыт 5, 6).

Кобальтовая каталитическая добавка наиболее эффективная и с позиции выхода продуктов деструкции, и с позиции выхода продуктов гидрирования. Каталитические добавки на основе оксида кобальта являются наиболее селективными в реакции гидрогенолиза смеси антрацена и фенантрена.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Калечиц И.В.* Моделирование ожижения угля. М.: ИВТАН, 1999. 229 с.
2. *Jongham P., Kwangjin A., Yosun H., Je-Geun P., Han-Jin N., Jae-Young K., Jae-Moon H., Taeghwan H.* // *Nature Materials*. 2004. № 3. P. 891.
3. *Yuanzhe P., Jaeyun K., Hyon B.N., Dokyoon K., Ji S.B., Mi K.K., Jung H.L., Mohammadreza Sh., Taeghwan H.* // *Nature materials*. № 7. P. 242.
4. *Ranjbar N., Kuenzel C.* // *Fuel*. 2017. V. 207. P. 1.
5. *Мейрамов М.Г.* // *ХТТ*. 2017. № 2. С. 42. [*Solid Fuel Chemistry*, 2017, vol. 51, no. 2, p. 107. DOI: 10.3103/S0361521917020070] <https://doi.org/10.7868/S0023117717020074>
6. *Гудун К.А., Байкенов М.И., Ма Фэн Юн* // *ХТТ*. 2010. № 6. С. 56. [*Solid Fuel Chemistry*, 2010, vol. 44, no. 6, p. 419. DOI: 10.3103/S0361521910060091]
7. *Gudun K.A., Baikenov M.I., Ma Feng Yun* // *Education and Sc. without borders*. 2011. V. 2. № 4. P. 120.
8. *Ма Фэн-Юнь, Байкенов М.И., Гудун К.А.* // *Вестник Карагандинского университета. Серия Химия*. 2012. № 1. С. 51.
9. *Байкенов М.И., Мейрамов М.Г., Халикова З.С., Ибишев К.С., Сарсембаев Б.Ш., Тусипхан А.* // *ХТТ*. 2016. № 4. С.52. [*Solid Fuel Chemistry*, 2016, vol. 50, no. 4, p. 256. DOI: 10.3103/S0361521916040029] <https://doi.org/10.7868/S0023117716040022>
10. *Гольмалиев А.М., Малолетнев А.С., Магомадов Э.Э., Кадиев Х.М.* // *ХТТ*. 2012. № 4. С. 3 [*Solid Fuel Chemistry*, 2012, vol. 46, no. 4, p. 205. DOI: 10.3103/S0361521912040052]