

**КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИИ АРОМАТИЧЕСКИХ
УГЛЕВОДОРОДОВ В АЛКИЛНАФТЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ**

Облабердиев Сарвар Бахромжон ўғли

*Ташкентский государственный технический университет,
sarvaroblaberdiyev3@gmail.com +99890 979-36-46*

Эргашев Жавохир Юлдашович

*Ташкентский государственный технический университет,
Javohirergashev211002@gmail.com +99890 831-30-07*

Аннотация: В статье представлены экспериментальные результаты каталитической гидроизомеризации ароматических углеводородов в алкилнафтеновые углеводороды. В качестве каталитической системы изучена алюмоникольмолибденовая с оксидами кремния, придающие каталитической системе кислые свойства стимулирующую изомеризации. Под давлением водорода в системе. Изучены влияния температуры, давления, скорость пропускания сырья через стационарный слой каталитической системы в реакторы. Определены оптимальные параметры каталитических превращений бензола на метилциклопентан.

Ключевые слова: каталитических процессов, углеводородных молекул, химические свойства ароматических, парафиновых, олефиновых, нафтеных

Среди различных каталитических процессов, вторичной переработки нефтепродуктов наиболее интенсивно развиваются именно те, в которых значительная роль принадлежит реакции изомеризации углеводородного скелета углеводородных молекул, позволяющей получать сырье для нефтехимического синтеза, дешевые высокооктановые топлива на базе низкооктановых бензинов прямой гонки, высокостабильные реактивные и низкокостывающие дизельные топлива и т.д. Поэтому важнейшей задачей на ближайшее время является обеспечение опережающего развития производственных мощностей по каталитическому крекированию, реформированию и изомеризации, позволяющие значительно повысить свойства перерабатываемого нефтепродукта. Химические свойства ароматических, парафиновых, олефиновых, нафтеных углеводородов позволяют о больших потенциальных возможностях этих углеводородов в самых различных синтезах и каталитических превращениях. Поэтому в настоящее время проблема реформа углеводородных структур - изомеризация углеводородов становится важной государственной задачей. В связи с увеличением потребности и ужесточением на качество товарных бензиновых фракции находится в центре внимания технологов изомеризация

ароматических углеводородов и получения циклопентадиена –углеводорода с высоким значением октанового числа, с одновременной возможностью получения товарных бензинов с минимальными содержаниями или без ароматических углеводородов. Производство циклопентадиена и его гомологов может быть практически осуществлено на основе дегидроциклизацией ароматических и дегидрированием пятичленных нефтенов, которые можно получить либо выделением из узких фракций отборных нефтей, либо каталитическим превращением циклогексановых и бензольных углеводородов.

Результаты исследований показали, что предложенный нами окисный катализатор, приготовленный нанесением солей никеля и молибдена на алюмосиликат, позволяет высокую избирательность, производительность и стабильность активного действия. В найденных экспериментальным путем оптимальных условиях ведения процесса гидроизмеризации бензола достигнуто получение метилциклопентана, при этом исключается возможность образования побочных продуктов. Катализатор обладает повышенной механической прочностью, многократная термообработка не влияет на его каталитические и механические свойства.

Выделения чистых нефтенов из легких фракций нефтей посвящено много работ. Однако, выделение индивидуальных углеводородов связано с определенными трудностями и ограничено выходами продукта. Поэтому для получения алкилциклопентанов прибегают к другим каталитическим способам.

Процессы переработки углеводородов в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, как правило, сложны и складываются из многих взаимосвязанных и взаимовлияющих друг от друга реакций. Для усовершенствования и интенсификации процессов необходимы данные о механизме и характере взаимосвязи таких реакций, поскольку механизм характеризует специфичность влияния катализатора и создает предпосылки для управления процессами и поэтому изучение механизма, кинетики и термодинамики изомеризации индивидуальных углеводородов представляет значительный теоретический и практический интерес.

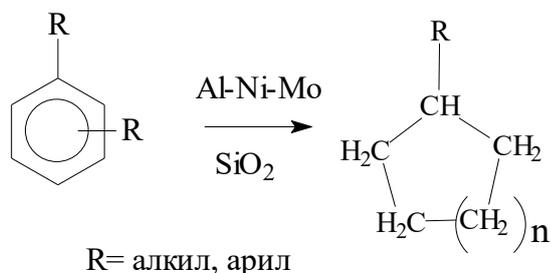
По общеизвестной классической схеме механизма изомеризация циклогексана в метилциклопентан протекает в жидкой фазе в присутствии галоидных солей алюминия. При этом циклогексан в присутствии хлористого алюминия обратимо изомеризуется и при 80 °С процесс изомеризации не сопровождается побочными реакциями. Уточнено, что реакция изомеризации протекает через промежуточную стадию дегидрирования исходного углеводорода с образованием циклоолефина и водорода. Установлено, что изомеризация н-гексана и циклогексана в присутствии хлористого алюминия сильно замедляется, если проводится под высоким давлением водорода.

Данное обстоятельство объясняется тем, что начальной стадией процесса является реакция дегидрирования, протекающая с выделением водорода. Поэтому равновесие в этой стадии с ростом давления должно сдвигаться в сторону исходных веществ, что и приводит к уменьшению равновесной концентрации продуктов дегидрирования с повышением давления и значительному понижению скорости дальнейших стадий процесса изомеризации. Проведенное исследование подтвердило предположение о наличии начальной стадии изомеризации насыщенных углеводородов в присутствии хлористого алюминия дегидрогенизации с выделением водорода. Однако, характер остальных стадий реакции и строение промежуточных продуктов данными исследованиями выяснены не были.

Процесс изомеризации проводился в присутствии насыщенных некоторых каталитически активных оксидов металлов на многокомпонентной системе. Установлено, что реакция изомеризации протекает на двух различных активных центрах поверхности катализатора, непредельные углеводороды являются промежуточными продуктами, существующими в газовой фазе. Реакция дегидрирования циклогексана происходит на активной поверхности одного из оксидов металла до циклогексана, затем образовавшийся циклоолефин диффундирует к кислотному активному центру-алюмосиликату, где и происходит скелетная изомеризация. Изомеризовавшийся циклоолефин снова возвращается на активный центр поверхности каталитической системы, где и гидрируется до предельного углеводорода. Считается целесообразным совмещение обе функции в одном и том же активном центре катализатора при этом показано, что уже простое механическое смещение обеих функций позволяет проводить реакцию изомеризации. Так, при примененных условиях каталитически активные оксиды с чистым кремнеземом давали весьма не большой выход продуктов изомеризации. При замене же кремнезема алюмосиликатом изомеризующая фракция катализатора получалась высокая.

Исследование влияние температуры. Результаты опытов по выяснению влияния температуры реакции на глубину гидроизомеризации бензола в метилциклопентан при давлении водорода $8,0 \text{ Мн/м}^2$ и объемной скорости $0,25 \text{ час}^{-1}$ установлены следующее (рис.1). при температуре $250-300 \text{ }^\circ\text{C}$ протекает только гидрирование бензола в циклогексан. Причем, глубина превращения бензола в циклогексан по мере повышения температуры увеличивается и достигается в максимум в $300 \text{ }^\circ\text{C}$, а затем начинает падать. Начиная 325°C , с повышением температуры увеличивается содержание пятичленного нафтена и уменьшается содержание циклогексана. Оптимальной температурой следует считать 400°C . Так как при ней содержание пятичленного нафтена в катализате составляет около 43 \% масс . А количество разложения не превышает $0,5\% \text{ масс}$. При 300°C на этом

катализаторе из бензола можно получить циклогексан чистотой до 99 % масс.



Влияние давления. При выяснения оптимального давления опыты по гидроизомеризации бензола в метилциклопентан проводили при оптимальной температуре 400оС. И объемной скорости пропускания сырья через стационарный слой катализатора 0,25^{час-1} и различных давлениях водорода; 1,5; 2,5; 5,0; 7,0; 9,0; 12,5; 15; 17,5; 20,0 Мн/м² (Рис.2). установлено, что реакция гидроизомеризации с повышением давления сначала увеличивается, а затем, достигнув максимума при 8,0 Мн/м² начинает уменьшаться. однако следует отметить, что глубина превращения бензола в наятены нерерывно и плавно растет. При давлении более 14,0 Мн/м² он фактически превращается в циклогексан и метилциклопентан. Колическто продуктов разложение (пентана и гексана) в катализате при всех параметрах незначительно, т.е. не превышает 0,5 % масс.

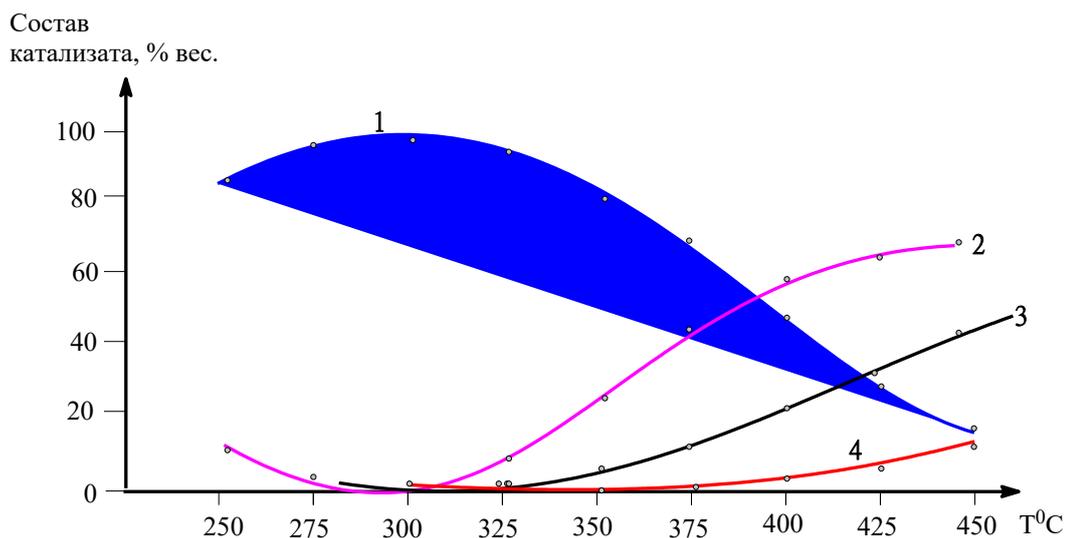


Рисунок-1- Глубина гидроизомеризации бензола в зависимости от изменения температуры.

1-Циклогексан; 2- Метилциклопентан; 3 - Бензол; 4- продукты гидрокрекинга.

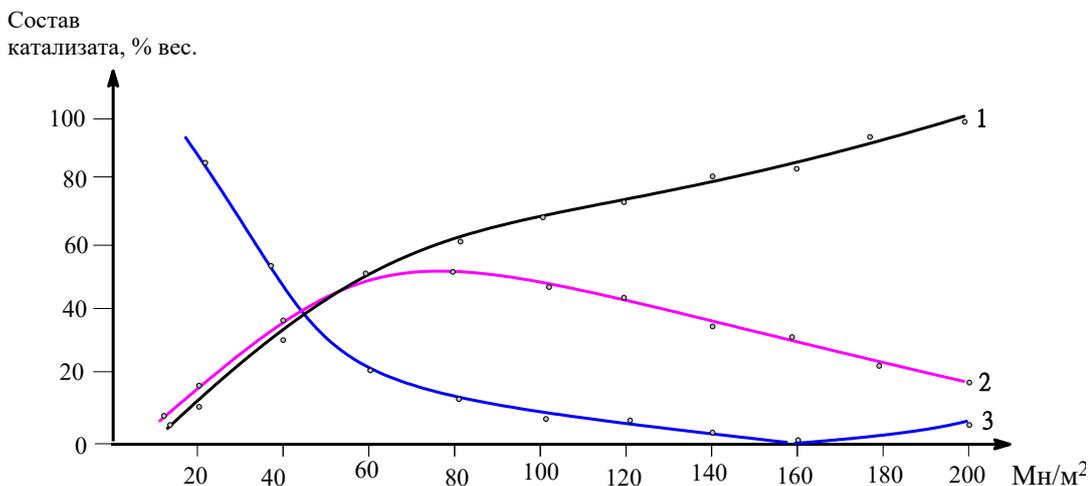


Рисунок-2-Глубина гидроизомеризации бензола в зависимости от изменения давления.

1 – Циклогексан; 2 – Метилциклогексан; 3 – Бензол.

Таблица-1. Глубина превращения бензола в метилциклопентан при рециркуляции сырья через стационарный слой катализатора (давление 8,0 Мн/м², температура 395-400оС, объемная скорость 0,25 час⁻¹)

№№	Показатели	1-цикл	2-цикл
1	Выход продуктов реакции, % об.	96	94
Распределение продуктов, % масс.			
2	Метилциклопентан	39,8	68,2
3	Циклогексан	45,5	25,9
4	Бензол	14,2	5,2
5	Продукты гидрокрекинга	0,5	0,7

Таким образом, исходя из наличия двух типов активных центров на поверхности бифункционального катализатора, предполагаются о необходимости миграции превращаемого вещества с гидродегидрирующего центра на кислотный и обратно, видимо, что миграция протекает с промежуточной десорбцией в объем.

Механизм взаимного превращения бензола, циклогексана и метилциклопентана на поверхности бифункционального катализатора протекает наиболее сложный схеме.

Предполагается, что наличие двух родов активных центров на поверхности катализатора-гидродегидрирующего и изомеризирующего – миграции реагирующей молекулы от одного центра к другому. При взаимном превращении указанных углеводородов образование циклоолефина всегда обязательно. Этот же факт

подтверждаются в результате экспериментальных исследований. Наблюдается такие, что в процессе взаимного превращения циклогексана, бензола и метилциклопентана циклогексан не является предшественником продуктов реакции. В рамках изучения механизма деструктивной гидрогенизации бензола в присутствии полифункциональных сульфидвольфрамовых катализаторов, установлено, что значительная часть метилциклопентана образуется непосредственно из бензола без десорбции в объем промежуточных продуктов с поверхности катализатора. Предполагается кажущаяся консекутивность процесса. При малом времени контакта, когда концентрация бензола и циклогексана близки, большая часть бензола превращается в циклогексан, т.е. преобладает реакция гидрирования бензола, так как в последнем сосредоточивается большая часть активности превращенного бензола, и одновременно протекает реакция гироизомеризации. При длительном времени контакта по мере израсходования бензола преобладает его превращение в метилциклопентан, и кроме того, последний все в больших количествах начинает образовываться из циклогексана. На основании материального баланса можно определить оптимальное соотношение между интенсивностью названных превращений в момент почти одинаковой концентрации бензола и циклогексана. Сравнивая экспериментальные данные с расчетными, выяснено наличие как непосредственных – без десорбции промежуточных продуктов в объем – превращений бензола в метилциклопентан или метилциклопентана в бензол, так и консекутивных через циклогексан.

Автомобильная промышленность за последние годы значительно расширила - как объем производства, так и количество различных новых моделей автомобилей. Новые модели призваны обеспечивать более высокую производительность и лучшую экологичность, а также топливную экономичность автомобильного парка. Эти мощные и высокооборотные двигатели рассчитаны на применение более высококачественных нефтепродуктов, и в первую очередь, более высокооктановых бензинов. В связи с этим вопросы обеспечения максимального сгорания автомобильных бензинов в камерах внутреннего сгорания приобрели совершенно новое значение и оказались в одном ряду с важнейшими научными задачами, от решения которых зависит технический прогресс и развитие экономики страны. Так как автомобильные бензины по объему производства и потребления занимают первое место среди нефтепродуктов. Потребность по бензину отраслей экономики уже в 2010 году увеличилась более чем в 2 раза по сравнению с 1995 годом. Необходимый объем можно удовлетворить только дальнейшим увеличением объема, углублением и химизацией переработки исходного сырья. При этом химический состав моторных топлив становится все более разнообразным и сложным, в них

появляются активные химические компоненты и в результате их свойства существенно изменяются.

В настоящей научной информации представлены результаты исследований по трансферу химически пассивированного кислорода каталитическим путем до самой конечной стадии горения углеводородных топливных частиц в замкнутой системе, обеспечивающий полного окисления углеводородов. Изучены научные вопросы, связанные с обеспечением полного сгорания углеводородного топлива в двигателях внутреннего сгорания. Изучены степени горения микрочастиц углеводородного топлива в период короткого пребывания их в камерах внутреннего сгорания. Научная новизна заключается в ведении исследовательских - экспериментальных работ по изучению формы и содержания химически связанного и свободного кислорода применив элементы современных достижений науки и технологии. В современных двигателях внутреннего сгорания частицы горючего компонента находятся в камерах сгорания не более 0,2 секунды. В этот промежуток времени не всегда происходит полное сгорание частиц углеводородов до ядра. Причиной такого неполного сгорания являются; очень короткое время пребывания частиц в камерах сгорания. Недостаточности химических условий для полного сгорания углеводородного сырья в замкнутой системе. Ограниченная возможность обеспеченности полного протекания реакции горения углеводородов из-за трудности регулирования подачи стехиометрического соотношения в камеру сгорания «топливо-кислород (воздух)» и другие. Выше названные технологические ограничения могут быть решены увеличением содержания абсорбированного химически пассивированного кислорода в составе углеводородного топлива. Изучены некоторые механизмы горения углеводородного топлива в замкнутой системе. Технологическая новизна заключается в применении механизмов введения химического пассивированного кислорода в объем микрочастиц углеводородного топлива, и по возможности увеличить кислород в ядре микрочастиц применением достигнутых научных успехов современной науки и технологии, потому что, увеличение концентрации содержания кислорода в ядре микрочастиц углеводородного топлива в камерах сгорания стимулирует полное горение внутреннем взрывом, что безусловно, положительно влияет на мощность двигателя, охрану окружающей среды (снижается концентрация продуктов неполного сгорания в выбросах), экономию топливно-энергетических ресурсов (при одном и том же единице расхода углеводородного топлива, в отличии от имеющегося технологии, получается больше мощности). Следовательно, реализация изученного механизма может повлиять на снижению выбросов некоторых видов газов с парниковым эффектом, а это может быть важным шагом к решению проблемы всего человечества.

Автомобильные бензины, вследствие особенностей состава исходных нефтей и различных технологических схем сильно отличаются друг от друга. В состав бензина А-80 отечественного местного происхождения входит от 10 до 80% газоконденсата и продукты термического крекинга, высокомолекулярных фракций нефти каталитической переработки углеводородного сырья. Эти новые сорта товарных бензинов из-за сложности химического состава усложняют протекание реакции полного окисления углеводородного сырья в замкнутых системах за установленный промежуток времени пребывания топлив в камере сгорания двигателей. Согласно материалам аналитических исследований в камерах внутреннего сгорания происходит горение от 35,5% до 55% углеводородного топлива, а остальная часть продолжает догореть в патрубке выброса до самого выброса продуктов горения топлив в атмосферу. Увеличение содержания сгораемой части углеводородного топлива в самой камере сгорания, естественно, представляет экономический и экологический интерес.

Методы органического катализа приобретают все возрастающее значение в промышленности в связи с необходимостью решение задач по развитию вторичной каталитической переработки углеводородного сырья. На самом деле без разработки новейших методов органического катализа немислимы многие процессы, лежащие на основе каталитического превращения углеводородного сырья. Исходя из этих соображений, следует развивать направление по подбору новых видов катализаторов каталитических процессов, а также разработать наиболее эффективных методов переработки малономенклатурного органического сырья и разнообразные химические вещества с различными целевыми назначениями. Одним из основных успехов химии и технологии топлива и газа является разработка химических методов переработки топлив, совмещающих получение их облагораживанием, что придает им специфические качества синтетических топлив с одновременным получением химических продуктов, являющихся сырьем для химической и нефтехимической промышленности. Применение различных высокоэффективных катализаторов позволило интенсифицировать такие каталитические процессы, как крекинг, риформинг, гидроочистка, гидроизомеризация и др., что является весьма актуальным. О каталитическом взаимном превращении бензола, циклогексана и метилциклопентана, а также их гомологов известно давно. Исследования в этом направлении развивались с применением самых различных типов катализаторов как на основе благородных, так и неблагородных металлов, на носителях и без них. Применение катализаторов, содержащих благородные металлы, несмотря на их эффективность, всегда значительно ограничивается их дороговизной, дефицитностью и чувствительностью к контактными ядам. Более широкие возможности заложены в катализаторах и каталитических систем на основе

металлов VIII группы периодической системы, чем, вероятно, и объясняется наличие обширного литературного материала на их основе. Исследованиями ряда ученых в реакции деструктивной гидрогенизации бензола, толуола и этилбензола выявлено, что гексаметиленовые углеводороды в пентаметиловые и рециклизации последних в парафиновые и изопарафиновые углеводороды. Ввиду наличия в нефтяном сырье серы, деактивирующей компоненты каталитических систем, важное значение в промышленности и исследовательской практике имеют разработки ядостойких катализаторов. Имеются многочисленные научно-технологические и научно-аналитические информации, направленные на реформу структуры углеводородных соединений, обеспечивающие улучшение экологической и эксплуатационной характеристики топливных фракций. Следует отметить, что эти многообещающие, выдвигаемые как вновь синтезируемые каталитические системы с повышенной эффективностью, в настоящее время не могут выйти за рамки лабораторных исследований, что стимулирует продолжение ведения исследовательских работ в этом направлении. В настоящей аналитически-исследовательской информации представлены результаты изомеризации структуры компонентного состава бензоловых фракций в присутствии полифункциональных и полиметаллических каталитических систем в среде водорода. Основная цель заключается в синтезе компонентов, улучшающих экологические и эксплуатационные характеристики топливных смесей, отвечающие требованиям международных стандартов «Euro-4» и «Euro-5», строго регламентирующих как компонентный состав топливных фракций, так и продуктов выброса из двигателей внутреннего сгорания. Такое строгое регламентирование содержания в составе жидкой топливной смеси соединений ряда бензола и других циклических ненасыщенных соединений с гетероатомами объясняется процедурными мероприятиями, направленными на предотвращение возможности образования (ПАУ) в составе выброса как продуктов неполного горения. Облагораживания продуктов переработки нефти практически полностью связаны с гидрогенизационными реакциями. Гидрогенизационной очистке от нежелательных соединений подвергаются топливные фракции в целом и их индивидуальные составляющие. С подбором соответствующих каталитических систем связано также изучение новых реакций с осуществлением двух и более реакций в одной реакционной зоне. Впервые выполнены комплексное совокупное исследование по синтезу с заданными физико-химическими и эксплуатационными параметрами виде новой каталитической системы, полученной с заданной по стабилизации активности посредством внесения технологических изменений и добавок как в сырье, так и в состав катализатора.

Таким образом, результаты по химизму каталитических гидрогенизационных превращений углеводородов различной структуры,

применяемые в практике могут быть, с таким же успехом применены и для гидрогенизационного облагораживания углеводородов как традиционного, так и альтернативного происхождения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Изучена возможность гидроизомеризации моноциклических ароматических углеводородов в присутствии каталитической системы, состоящие из смеси оксидов никеля, алюминия, молибдена и кремния.

2. Изучена влияние температуры, давления и скорость пропускания сырья через стационарный слой каталитической системы.

3. Найдены оптимальные параметры гидроизомеризации ароматических углеводородов на алкилнафтоновые углеводороды. В найденных оптимальных условиях процесса: температуре 375°C, давлении 160 Мн/м² и объемной скорости 0,5 час⁻¹, содержание ароматических углеводородов в катализате снижается практически до нуля.

Литература

1. Л.С. Глебов, А.Г. Закирова, Т.Н. Бурдейная, В.Ф. Третьяков, В.А. Матышак. Нелинейные эффекты в нефтехимии и органическом синтезе на смесях катализаторов. Нефтехимия. 2004, т. 44, № 4, с. 243-254.

2. И.М. Герзелиев, М.В. Цодиков, С.Н. Хаджиев. Новые пути получения изопарафинов - высокооктановых экологически безопасных компонентов автобензинов. Нефтехимия. 2009. т. 49, № 1, С. 3-8.

3. Лихолобов В. А. Тенденции приготовления катализаторов нефтепереработки Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ» 3 - 7 октября 2011 г. Москва

4. Эшмухамедов М.А., Рахматов У.Н., Пономарева Т.В. Каталитическая гидроизомеризация непредельных углеводородов углехимического происхождения. ОНТ Общество науки и творчества 2020 г. Казань. Сборник "Концепции современно образования: новация в системе научного знания". Материалы Международных научно-практических мероприятий Общества Науки и Творчества (г.КАзань) февраль 2020 год. С. 323-327.

5. Эшмухамедов М.А., Кавкатбеков М.М., Усманова Р.М., Абдувалиев А.А., Пономарёва Т.В. Альтернативные источники получения углеводородных топлив в мире и Узбекистане. **Проблемы** экологии и экологической безопасности. Создание новых полимерных материалов: сб. материалов VII международной заочной научно-практической конференции – Минск: УГЗ, 2020. – 356. 71-73 стр.

6. Эшмухамедов М.А., Облабердиев С.Б., Хожиболаев Ё.Ю. Переработка вторичных продуктов нефтяной промышленности. Материалы республиканской научно-технической конференции. «Применение инновационных технологий ирациональная эксплуатация нефтяных и газовых месторождений» 17 май 2022. Ташкент-2022. ТашГТУ. Стр.424-429.