

УДК 541.128

## РАЗРАБОТКА ПРОМОТИРОВАННЫХ СПЛАВНЫХ НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА ДО ЦИКЛОГЕКСАНА

**Айтмуханбетов Г.Б., Куатбеков А.М., Кедельбаев Б.Ш., Дауылбай А.Д.**

*Южно-Казахстанский Государственный Университет им. М. Ауэзова, Шымкент,  
e-mail: kedelbaev@yandex.ru*

В данной статье разработана технология получения сплавных никелевых катализаторов гидрогенизации непредельных углеводородов. Данные катализаторы испытаны в процессе гидрирования бензола до циклогексана. Определены оптимальные по составу промотированные никелевые катализаторы.

**Ключевые слова:** бензол, циклогексан, никелевые катализаторы, активность, удельная поверхность, модифицирующие добавки.

## DEVELOPMENT OF THE PROMOTED FLOATABLE NICKEL CATALYSTS OF HYDROGENATION OF BENZENE TO CYCLOHEXANE

**Aytmuhanbetov G.B., Kuatbekov A.M., Kedelbaev B.Sh., Dauylbaev A.D.**

*M. Auezov South Kazakhstan State University, Shymkent city, e-mail: kedelbaev@yandex.ru*

In this article of a development technology of receiving floatable nickel catalysts of a hydrogenation of unsaturated hydrocarbons. These catalysts are tested in the course of hydrogenation of benzene to cyclohexane. The promoted nickel catalysts, optimum on structure, are defined.

**Keywords:** the benzene, cyclohexane, nickel catalysts, activity, a specific surface modifying additives.

### Введение

Производство нефтехимических производств необходима каждому современному человеку, тысячам предприятий в различных отраслях промышленности. Это лаки, краски, растворители, полимеры, моющие и косметические средства, лекарственные препараты и многое другое.

Гидрирование ароматических углеводородов представляет собой важный нефтехимический процесс, который направлен, в частности, на повышение качества топлив, имеющих ограничения по содержанию ароматических соединений. В этом процессе применяют нанесенные металлические или сульфидные катализаторы. При этом сульфиды Ni-Mo, Ni-W или Co-Mo на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> предпочтительнее используют для гидрирования сырья, содержащего заметные количества соединений серы и азота, тогда как нанесенные Pt, Pd, Ir, Ru или Rh катализаторы стабильно работают только в отсутствие серо-содержащих соединений [1, 2]. В ряду сульфидных катализаторов наибольшей активностью обладают Ni-содержащие системы.

В промышленности гидрогенизационные процессы осуществляют в жестких условиях (высокие температура и давление водорода) на металл-оксидных катализаторах, где металл – это Co, Mo, Ni, Cu, W и другие переходные металлы. Известно, что в последнее время наиболее дешевыми и доступными в процессах гидрогенизации являются сплавные модифицированные никелевые катализаторы.

В данной работе изложены результаты исследования процесса гидрирования бензола в жидкой фазе на сплавных никелевых катализаторах, модифицированных металлами –Fe и Mo.

### Материалы и методы исследований

Объектом исследования служили d (Ni 3d<sup>8</sup> 4s<sup>2</sup>) катализаторы, приготовленные из бинарных, тройных и многокомпонентных алюминиевых сплавов с добавками железа и рения. Исходные сплавы готовили по известной технологии в высокочастотной плавильной печи. Содержание компонентов в сплаве варьировали (в масс.%): никель – 45-49, алюминий – 50, Fe или Mo – 1,0-5,0. Катализаторы получали из 1,0 г сплава путем выщелачивания его 20%-ным водным раствором едкого натра на кипящей водяной бане в течение 1 часа. Продукты гидрирования анализировали на хроматографе «Хром-4» по разработанной ранее методике.

В работе осуществлены рентгенографический и электроннографический анализы сплавов и катализаторов. Определены гранулометрический состав, удельная поверхность и пористая структура разработанных катализаторов. Опыты по гидрированию проводились в автоклаве Вишневого объемом 250 мл при интенсивном перемешивании реакционной среды в изобарно-изотермических условиях, обеспечивающих протекание процесса во внешнекинетической области. Интервалы температур 303-373 К, давлении водорода 2,0-6,0 МПа.

### Результаты исследования и их обсуждение

Основными факторами, влияющими на физико-химические и каталитические свойства сплавов – катализаторов, являются способы получения шихтового никеля, их

выплавки, активации и регенерации. Разработана технология выплавки сплавов Ni-Al-ФС в индукционной печи исходя из сравнительных плавок шихтовой смеси в различных типах печей.

Экспериментальные исследования по получению катализаторов, содержащих добавки проводили в высокочастотной плавильной печи. В процессе сплавления металлов, по нашему мнению, наблюдается смещение их внешних электронных уровней, с чем можно связывать промотирую-

щий эффект добавки алюминия. Необходимо отметить, что особое внимание необходимо обратить на правильный выбор параметров, условия охлаждения сплава, так как медленное охлаждение способствует образованию мелкокристаллической структуры и получению в высокодисперсном состоянии после удаления алюминия каталитически активного сплава металла.

Принципиальная технологическая схема получения катализатора приведена на рис. 1.

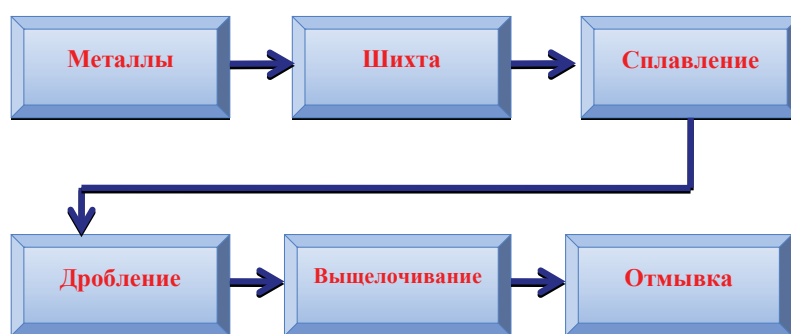


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема получения катализатора

Введение добавок различных металлов в алюмо-никелевые сплавы является наиболее эффективным способом получения высоко-производительных модифицирован-

ных никелевых скелетных катализаторов, обладающих высокой активностью, селективностью и стабильностью в гидрогенизационных процессах (табл. 1).

Таблица 1

Характеристика алюмо-никелевых сплавов и катализаторов с добавками ферросплавов

Модифицирующие добавки	Сплавы					Катализаторы		
	площадь фаз, %			$\Phi_x$	NiAl <sub>3</sub>	Параметр кристалл решетки (a), нм	Размер кристалла (L), нм	Удельная поверхность (S) м <sup>2</sup> /г
	NiAl <sub>3</sub>	Ni <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>	Al+NiAl <sub>3</sub> эвтектика					
Ni – Al = 50 – 50								
-	50	40	10	-	1,25	0,353	5,4	1,5
Ni – 50% Al – ФСК								
3-10,0	50	39	7	3	1,28	0,353	4,7	110
Ni – 50% Al – ФМо								
3-10,0	48	44	12	6	1,33	0,353	4,6	130
Ni – 50% Al – ФTi								
3-10,0	45	33	11	10	1,36	0,353	3,4	112,5
Ni – 50% Al – ФСХ								
3-10,0	44	39	11	8	1,33	0,353	3,2	122,4

Из таблицы 1, видно что модифицирующие металлы оказывают существенное влияние на качественный и количественный состав и структуру исходных сплавов и катализаторов. Катализаторы состоят из скелетного никеля  $\gamma - Al_2O_3$ ,  $Ni_2Al_3$  и ферросплава. Модифицирующие добавки не влияют на параметр кристаллической решетки никеля, но значительно размельчают его кристаллы; увеличивают удельную поверхность катализатора до 130,0 м<sup>2</sup>/г.

Таким образом, введение в алюмо-никелевый сплав добавок ферросплавов существенно влияет на фазовый состав, структуру и удельную поверхность скелетных никелевых катализаторов.

Результаты рентгенографического и рентгеноспектрального исследования показали, что модифицирующие металлы в катализаторах находятся не в свободном, а в растворенном состоянии

Гранулометрический состав исходных и выщелоченных сплавов определяли методами содIMENTационного анализа и микроскопии. Показано, что катализаторы имеют более узкое распределение частиц по размерам. С помощью оптической микроскопии изучен гранулометрический состав катализаторов. Оказалось, что для большинства гистограмм характерен один максимум, положение и величина которого зависит от режима выщелачивания.

Таким образом, главной причиной влияния дисперсности на активность является образование максимально эффективной по-

верхности при определенных размерах частиц катализатора, что является критерием для получения эффективных технических катализаторов. Однако в литературе недостаточно изучено влияние модифицирующих металлов на дисперсность скелетных никелевых катализаторов.

Исследован гранулометрический состав скелетных никелевых катализаторов с добавками ФСХ, ФХ, ФСК и ФМо ферросплавов. Данные микроскопического и электронно-микроскопического исследования гранулометрического состава скелетных никелевых катализаторов приведены в таблице 2. Из таблицы 2 видно, что характер распределения частиц по фракциям зависит от природы и содержания модифицирующих добавок в исходных никелевых сплавах.

Во всех катализаторах преобладают частицы с  $R = 0-2$  мкм, концентрация которых достигает 75-89%. С ростом количества добавок в сплавах от 3 до 9% масс. концентрация частиц с  $R = 0-2$  мкм в катализаторах по различному уменьшается в пределах 89-75% в зависимости от природы легирующих металлов. Информация о распределении частиц с  $R_{\text{макс}} < 1$  мкм может быть получена также с помощью электронно-микроскопического исследования. Из таблицы 2 видно, что средне-поверхностные размеры ( $T_3$ ) частиц промотированных никелевых катализаторов колеблются в пределах 0,35-0,45 мкм, что в 1,6-4,0 раза выше, чем у скелетного никеля без добавки.

Таблица 2

Результаты микроскопического и электронно-микроскопического исследования скелетных никелевых катализаторов с добавками ферросплавов

Катализатор	Распределение частиц % по размерам R, мкм					
	0-2	2-4	4-6	6-8	> 8	$T_3$
Ni (50%Al)	77	8	6	2	7	0,12
Ni-3-10% ФСК	78	8	8	4	2	0,45
Ni-3-10% ФTi	82	12	4	1	1	0,41
Ni-3-10% ФMo	85	6	5	2	1	0,35
Ni-3-10% ФСХ	83	6	6	3	1	0,36

Таким образом, результаты исследования гранулометрического состава с помощью оптической микроскопии и электронного микроскопа подтверждают обогащенность скелетных никелевых катализаторов частицами с  $R_{\text{макс}} = 1$  мкм и  $T_3 < 1$ , соответственно. Модифицирующие металлы увеличивают долю частиц размером 0-6 мкм.

В каталитических процессах решающую роль играет доля поверхности, доступная для реагирующих веществ. Большая удельная поверхность Ni – Ренея обусловлена его пористостью. Действие раствора щелочи на сплавы приводит к образованию высокопористого катализатора.

Изучение пористой структуры скелетных никелевых катализаторов с добавками

ферросплавов, показало, что максимумы порового распределения не выделяются и находятся в близкой области. В таблице 3 приведены параметры пористой структуры скелетных никелевых катализаторов с добавками ферросплавов.

Из данных таблицы 3 следует, что модифицирующие ферросплавы в основном увеличивают  $S_{БЭП}$ ,  $S_{КУМ}$  соответственно до 110-130,5 и 85-98  $m^2/g$ ; объем пор – в 1,1-1,4 раза; эффективный радиус пор  $R_{эфф}$  – в 1,06-1,5 раза. Одновременное увеличение удельной поверхности и объема пор с относительно высокими эффективными радиусами происходит по-видимому за счет диспергирования никелевой фазы катализаторов модифицирующими ферросплавами.

Таким образом, результаты исследования фазового, химического, гранулометрического составов и структуры никелевых сплавов и катализаторов показали, что модифицирующие ферросплавы влияют на соотношение  $NiAl_3/Ni_2Al_3$  в сплавах, дробят кристаллы, увеличивают размеры частиц катализаторов, их удельную поверхность и объем пор больших размеров и одновременно увеличивают долю микро- и супермикропор. Исследуемые легирующие металлы практически не растворяются в щелочи и находятся в катализаторе в растворенных состояниях.

С целью повышения активности и стабильности скелетного алюмо-никелевого катализатора, путем модифицирования изучены каталитические свойств и кинетические закономерности скелетных алюмоникелевых катализаторов с добавками ферросплавов в реакции гидрирования бензола и толуола в жидкой фазе.

Исследованиями установлено, что введение ферросплавов в исходный никель-алюминиевый сплав приводит к образова-

нию дополнительных фаз нового состава. Кроме того, параметр кристаллической решетки остается постоянным, но изменяется размер ее кристаллов в зависимости от природы и количества модифицирующих добавок по различному увеличивается и удельная поверхность катализаторов. В ходе проведения исследований изучены каталитические свойства и кинетические закономерности процесса жидкофазного гидрирования в присутствии сплавных алюмо-никелевых катализаторов, полученных из многокомпонентных систем. В качестве добавок к никелевому катализатору использованы ферросплавы: ферросиликохром (ФСХ); ферромolibден (ФМо) и ферросиликокальций (ФСК).

Результаты исследования по определению оптимального состава катализаторов с добавками ФСХ, ФМо и ФСК для реакции гидрирования бензола в жидкой фазе при различных температурах приведены на рис. 2.

Из анализа рис.2 видно, что повышение температуры опыта от 120 до 200°C существенно увеличивает выход циклогексана на всех видах катализаторах. Однако на наиболее активном никель-ферромolibденом (3,0 вес.% ФМо) катализаторе выход циклогексана в интервале температур 120-200°C. увеличивается от 26,0 до 100%. Следует отметить, что незначительно низкую активность проявляет никелевый катализатор, содержащий в виде с добавки ферросиликокальций. Выход продукта реакции на данном катализаторе достигает 88,0% при 200°C, в то время как на скелетном никелевом катализаторе, при той же температуре, он составляет 74,6%. Величины, кажущихся энергий активации, рассчитанные в интервале 120-200°C на промотированных катализаторах, составляют от 6,3 до 9,5 ккал/моль.

Таблица 3

Параметры пористой структуры скелетных никелевых катализаторов с добавками ферросплавов

Катализатор	$S_{БЭП}$ , $m^2/g$	$S_{КУМ}$ , $m^2/g$	100%	$V_{пор}$ , $cm^3/g$	$R_{эфф}$ , Å	Тип изотермы
Ni (50% Al)	105	75	28,5	0,105	30	A
Ni – 3-10% ФСК	110	85	22,7	0,120	34	A
Ni – 3-10% ФМо	130,5	98	24,9	0,138	36	A
Ni – 3-10% ФTi	112,5	86	23,5	0,145	37	A
Ni – 3-10% ФСХ	123,7	92	23,9	0,148	36	A

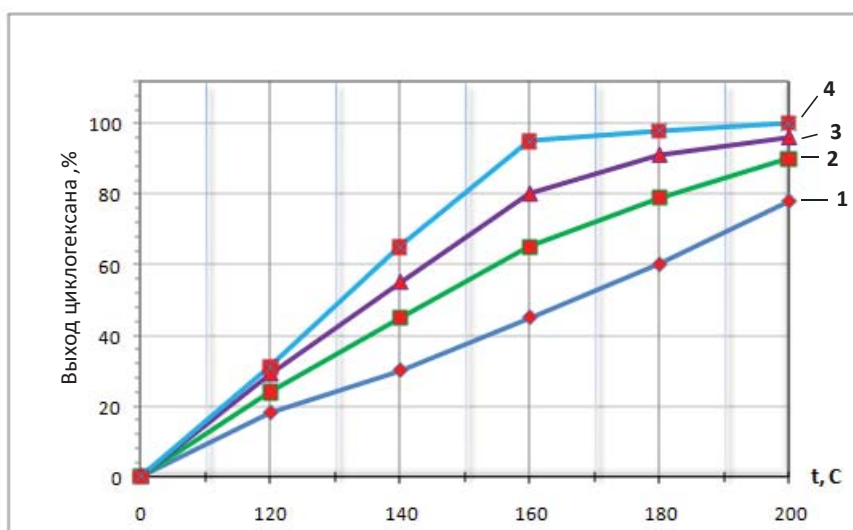


Рис. 2. Зависимость степени превращения бензола от температуры опыта на скелетных никелевых катализаторах с добавками ФМо, ФСК и ФСХ при давлении водорода 4 Мпа  
1 – Ni-50% Al; 2 – Ni-ФСК-Al; 3 – Ni-ФСХ-Al; 4 – Ni-ФМо-Al

Результаты дальнейших исследований гидрирования бензола на скелетных никелевых катализаторах с добавками ферросиликохрома, ферросиликокальция и ферромolibдена при температуре 160°C и давлении водорода 4 МПа показали, что наиболее высокую активность проявляет алюмоникелевый сплав промотированный ферромolibденом. С ростом температуры от 50 до 100°C скорость гидрирования бензола на менее активном Ni-Al-ФСК – возрастает в 1,5 раза, а на наиболее активном Ni-Al-ФМо – в 2,0 раза.

Исходя из полученных данных катализаторы располагаются в ряд:

Ni-Al-ФМо > Ni-Al-ФСХ > Ni-Al-ФСК.

Промотирующие влияние ферросплавов может быть объяснено, физико-химически-

ми и адсорбционными свойствами исходных сплавов и катализаторов, приводя к образованию новых дополнительных фаз и изменению количества имеющихся.

#### Список литературы

1. Antonymuthu S., Cooper B.H. Aromatic Hydrogenation Catalysis: A Review // Catal. Rev. – Sci. Eng. – 1994. – V. 36 (1). – P.75-123.
2. Cooper B.H., Donnis B.B.L. Aromatic saturation of distillates: an overview // Appl. Catal. A: Gen. – 1996. – V. 137. – P. 203-223.
3. Виллер и др. Всемирная топливная хартия // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1999. – №6. – С. 50-55.
4. Утельбаев Б.Т., Кедельбаев Б.Ш., Султанов П.А. Использование отходов переработки металлургических заводов при восстановлении органических соединений // НиО ЮК. – 1998. – №6(15). – С.158-160.
5. Томас Ч. Промышленные каталитические процессы и эффективные катализаторы. – М.: Мир, 1973. – 385 с.