

УДК 541.128

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ ПРОЦЕССА ЖИДКОФАЗНОГО ГИДРИРОВАНИЯ ТОЛУОЛА В ПРИСУТСТВИИ ПРОМОТИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ**Нурланова Д.Н., Кедельбаев Б.Ш., Дауылбай А.Д.***Южно-Казахстанский Государственный Университет им. М. Ауэзова, Шымкент,
e-mail: kedelbaev@yandex.ru*

В данной статье исследован процесс восстановления толуола в присутствии разработанных промотированных сплавных никелевых катализаторов. Определены оптимальные по составу промотированные никелевые катализаторы и условия осуществления процесса гидрогенизации.

Ключевые слова: толуол, никелевые катализаторы, активность, удельная поверхность, модифицирующие добавки.

DEFINITION OF OPTIMUM CONDITIONS OF IMPLEMENTATION OF PROCESS OF LIQUID-PHASE HYDROGENATION OF TOLUENE IN THE PRESENCE OF THE PROMOTED CATALYSTS**Nurlanova D.N., Kedelbayev B.Sh., Dauylbai A.D.***M. Auezov South Kazakhstan State University, Shymkent city, e-mail: kedelbaev@yandex.ru*

In this article process toluene formation in the presence of the developed promoted floatable nickel catalysts is investigated. The promoted nickel catalysts and conditions of implementation of process of a hydrogenation, optimum on structure, are defined.

Keywords: toluene, the nickel catalysts, activity, a specific surface modifying additives.

Введение

Одним из перспективных направлений химической переработки ароматических соединений, которым является каталитическое гидрирование, продукты синтеза данного процесса пользуются большим спросом в фармацевтической, химической, нефтехимической, медицине и других отраслях промышленности. В настоящее время в мире объем производства капролактама достигает до 3,5 млн. тонн в год. В связи с этим, научная тематика, направленная на повышение объема производства, а также на усовершенствование технологий синтеза полупродуктов для производства различных синтетических волокон и смол являются весьма актуальной.

Известно [1,2], что проблема снижения содержания ароматических углеводородов в моторных топливах может решаться многими способами, в том числе извлечением их адсорбцией или экстракцией, а также превращением в другие, менее вредные соединения. Эффективным методом улучшения эксплуатационных свойств топлив, в частности бензина, является их гидродеароматизация, которая заключается в процессе гидрирования ароматических углеводородов в присутствии катализаторов. Ароматические углеводороды, особенно полициклические, способствуют образованию углеродистых отложений в двигателях внутренне-

го сгорания, что, в свою очередь, приводит к увеличению содержания NO_x в выхлопных газах. Причиной тому являются, во-первых малая производительность и небольшой срок службы используемых промышленными катализаторов, во-вторых недостаточный ассортимент промышленно важных контактов и технологии. В данной работе изложены результаты исследования процесса гидрирования толуола на сплавных никелевых катализаторах, модифицированных ферросплавами – ферросиликохром (ФСХ) и ферромолибден (ФМо) в жидкой фазе.

Материалы и методы исследований

Опыты 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. Исходные сплавы готовили по известной технологии в высокочастотной печи ОКБ-8020. Содержание компонентов в сплаве варьировали (в масс.%): никель – 45-49, алюминий – 50, ФМо – 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-3» по разработанной ранее методике.

Объектом исследования служили d ($\text{Ni } 3d^8 4s^2$) катализаторы, приготовленные из бинарных, тройных и многокомпонентных алюминиевых сплавов с

добавками ферросплавов. Основными факторами, влияющими на физико-химические и каталитические свойства сплавов – катализаторов, являются способы получения шихтовой никеля, их выплавки, активации и регенерации. Разработана технология выплавки сплавов Ni-Al-FC в индукционной печи исходя из сравнительных плавов шихтовой смеси в различных типах печей.

Результаты исследования и их обсуждение

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 толуола в жидкой фазе.

Исследованиями установлено, что введение ферросплавы в исходный никель-алюминиевый сплав приводит к образованию 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 ферро-

сплавы: ферросиликохром (ФСХ); ферромолибден (ФМо) и ферросиликокальций (ФСК).

Жидкофазная гидрогенизация непредельных соединений – сложный процесс, состоящий из нескольких последовательных стадий: транспортировка реагентов к поверхности катализатора с последующей их адсорбцией, каталитическое превращение на поверхности и, наконец, десорбция продуктов реакции с поверхности катализатора. Наиболее сложными из них являются стадии адсорбции и реакции на поверхности. При этом невозможно рассчитать константы скорости всех указанных стадий процесса, поэтому предполагаем, что общая скорость реакции должна определяться скоростью самой медленной (лимитирующей) из этих стадий. Как известно гидрирование одного и того же непредельного соединения может протекать по тому или иному механизму, в зависимости от природы катализатора и условий проведения реакции.

Далее изучены каталитические свойства скелетных никелевых катализаторов различного состава в реакции гидрирования толуола в метилциклогексан. Результаты гидрирования толуола на скелетных никелевых катализаторах с различными содержаниями ферросплавов при давлении водорода 4,0 МПа представлены на рис. 1. Наибольшую каталитическую активность проявляет катализатор, содержащий ферромолибдена, выход метилциклогексана на котором достигает 88,3% за 60 минут гидрирования.

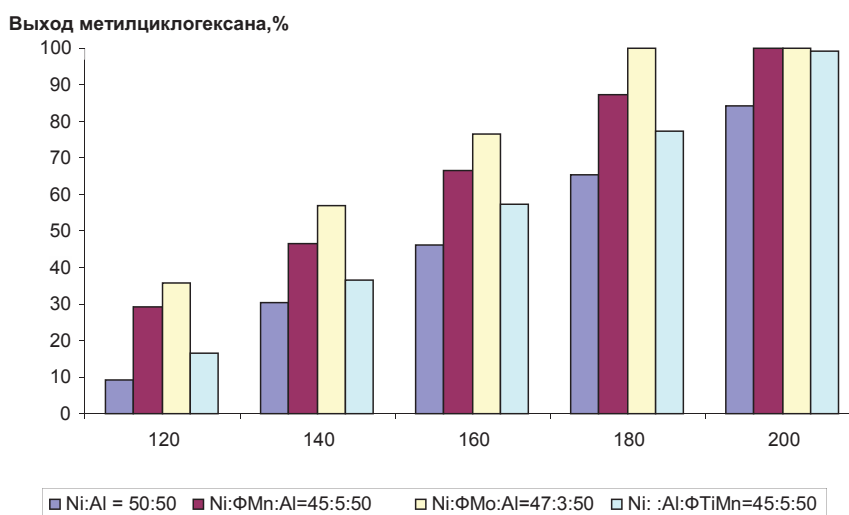


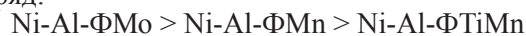
Рис. 1. Зависимость степени превращения толуола от температуры опыта на скелетных никелевых катализаторах с добавками ферромолибдена, ферротитанмолибдена и ферромарганца

В присутствии катализатора промотированного ферротитанмарганцем, выход продукта реакции достигает 99,4% при 200°C, а на скелетном никелевом при той же температуре он составляет 84,3 %. Величины, кажущихся энергий активации, рассчитанные в пределах 120-200°C на промотированных катализаторах равны 6,3-9,5 ккал/моль. Наибольшую каталитическую активность проявляют скелетные никельферромолибденовый и никельферромарганцевый катализаторы, значение оптимальной температуры находятся в области 180-200°C. Максимальный выход метилциклогексана на них достигается при 200°C. выход метилциклогексана несколько медленно возрастает на никелевом катализаторе с добавкой ФТiМоMn при 200°C составляет – 88,0%, а на никель-алюминиевом – 74,6%. Рост температуры опыта приводит к интенсивному повышению скорости превращения толуола в метилциклогексан достиганием оптимального значения температуры.

Рис. 2. иллюстрирует изменение выхода метилциклогексана в зависимости от содержания ферромолибдена в никелевом сплаве при 160°C и 4 МПа. Активность скелетного никеля резко возрастает, проходя через максимум при содержании 3 вес.% ферромолибдена. Рост количества ферромолибдена

приводит к некоторому снижению активности катализатора.

Исходя из полученных данных промотированные катализаторы располагаются в ряд:



Далее изучено влияние давления водорода на активность вышеуказанных никелевых катализаторов с добавками ферросплавов при 160°C, и экспериментальные данные приведены на рис. 3.

Как видно из данных рис. 3 варьирование давления водорода от 2 до 12 МПа положительно влияет на активность особенно промотированных никелевых катализаторов. Наибольшую активность по-прежнему проявляют никельферро-молибденовый (3 вес. %) и никельферромолибденмарганцевый (5,0 вес. %) катализаторы, выход метилциклогексана на которых резко увеличивается от 12,4; 16,0 до 92,0; 94,2% в интервале давления водорода 1,0-6,0 МПа, а при дальнейшем повышении давления водорода от 8,0 до 12,0 МПа достигается 100%-ное превращение толуола. Активность скелетного никелевого катализатора с добавкой ферромолибдена практически линейно возрастает с ростом давления водорода. Максимальный выход метилциклогексана на нем достигается в области 6,0 МПа.

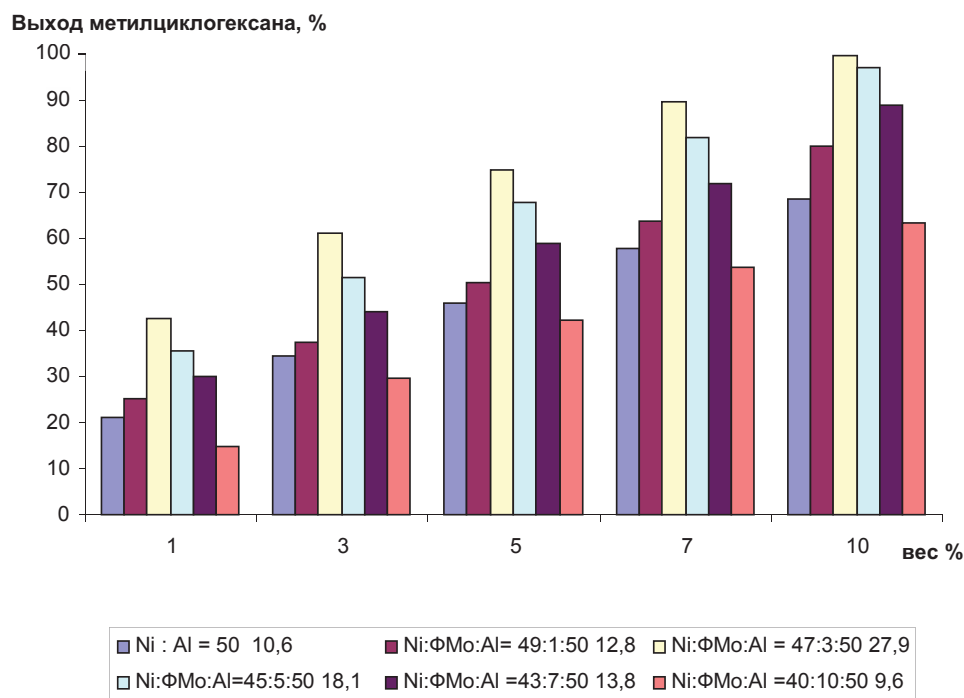


Рис. 2. Зависимость степени превращения толуола от содержания ФМп в никелевом катализаторе при 160°C и 4МПа

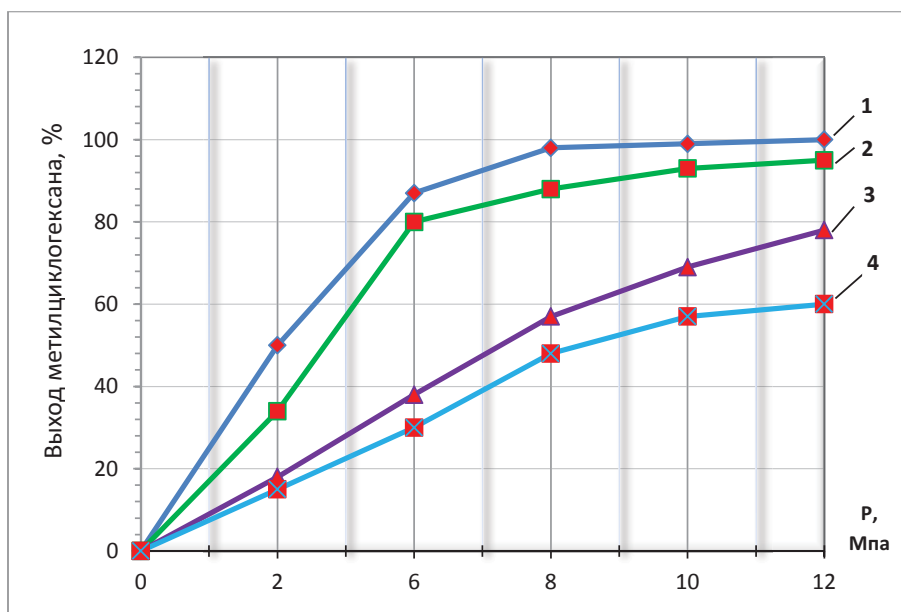


Рис. 3. Зависимость выхода метилциклогексана от давления водорода на скелетных никелевых катализаторах с добавками ферросплавов при 160°C

А также на всех катализаторах с ростом давления водорода от 2,0 до 6,0 МПа, выход метилциклогексана растет прямо пропорционально, при значении давления выше которого (8,0-12,0 МПа) наблюдается нарушение прямолинейных зависимостей. При этом порядок реакции по водороду изменяется от первого к дробному. Такая смена порядка реакции по водороду, свидетельствует о более полном насыщении поверхности катализатора сорбированным водородом, количество которого способствует оптимальному стехиометрическому соотношению компонентов реакции или переходу одного механизма в другой. Также, увеличение давления водорода выше предельного несколько медленно повышает его концентрацию на активной поверхности, что способствует стремлению порядка реакции по водороду к нулевому.

Таким образом, скелетные никелевые катализаторы модифицированные ферросплавами проявляют высокую активность в реакции гидрирования толуола соответственно в циклогексан и в метилциклогексан. Определены оптимальные технологи-

ческие условия процесса получения метилциклогексана. Установлен оптимальный состав сплавного никелевого катализатора промотированного ферромolibденом для гидрирования толуола в жидкой фазе и рекомендован для внедрения в производство.

Список литературы

1. Cooper V.H., Donniss B.B.L. Aromatic saturation of distillates: an overview // Appl. Catal. A: Gen. – 1996. – V. 137. – P.203-223.
2. Калечиц И.Б. Химия гидрогенизационных процессов в переработке топлив. – М.: «Химия», 1973. – С. 225-236.
3. Гильдебранд Е.И. Фасман А.Б. Скелетные катализаторы в органической химии. – Алматы: Наука КазССР, 1982. – С. 136.
4. Турабджанов С.М., Ташкараев Р.А., Кедельбаев Б.Ш., Куатбеков А.М. Многокомпонентные катализаторы для гидрирования бензола и толуола в жидкой фазе // XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: тез. докл. – Волгоград, 2011. – Том 4. – С. 257.
5. Виллер и др. Всемирная топливная хартия // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1999. – №6. – С. 50-55.
6. 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.
7. Томас Ч. Промышленные каталитические процессы и эффективные катализаторы. – М.: Мир, 1973. – 385 с.