

Қазақ-Британ Техникалық Университеті

ӘОЖ 542.941: 547.532:546.97

Қолжазба құқығында

**ШАЙМАРДАН МИНАВАР**

**Жаңа катализаторлар дайындау арқылы бензолды гидрлеп  
экологиялық таза бензин алу**

6D073900 – Мұнайхимия  
Философия докторы (PhD)  
ғылыми дәрежесін алу үшін дайындалған диссертация

Ғылыми кеңесшілері  
Конуспаев С.Р., х.ғ.д., профессор

Мурзин Д.Ю., х.ғ.д., профессор  
(Финляндия)

Қазақстан Республикасы  
Алматы, 2014

## МАЗМҰНЫ

Белгілеулер мен қысқартулар	4
Нормативті сілтемелер	5
Түсіндірмелер	6
Кіріспе	7
1 Әдеби шолу	12
1.1 Бензиннің сапасы және оны халықаралық өлшемдерге сәйкестендіру мәселесі	12
1.1.1 Бензин сапасына қойылған Еуро стандарттары	12
1.1.2 Бензиннің октан санын жоғарылатытан қоспалар	13
1.1.3 Риформинг процесі және риформинг бензиннен бензолды кетірудің жолдары	14
1.2 Бензолды және оның гомологтарын гидрлеу катализаторлары	17
1.2.1 Никел катализаторлары	18
1.2.2 Платина катализаторлары	26
1.2.3 Палладий катализаторлары	32
1.2.4 Рутений катализаторлары	35
1.2.5 Родий катализаторы	40
1.2.6 Әр түрлі катализаторлар	46
Тараудан қысқаша қорытынды	50
2 Тәжірибелік бөлім	51
2.1 Гидрлеу әдістемесі	51
2.2 Катализаторды дайындау әдістемесі	52
2.3 Катализаторды модифицирлеу әдістемесі	53
2.4 Гидрленетін қосылыстар мен еріткіштерді дайындау	53
2.5 Физикалық –химиялық зерттеу әдістері	53
2.5.1 Анилин нүктесі әдісі	53
2.5.2 Бастапқы және соңғы өнімдер құрамын газ-сұйықтықты хроматография (ГСХ) әдісімен анықтау	54
2.5.3 Катализатордың меншікті беттік ауданын анықтау (БЭТ) әдісі	54
2.5.4 Рентгендік - фотоэлектрондық спектр (РФЭС) әдісі	55
2.5.5 Электронды микроскопиялық зерттеулер	56
Тараудан қысқаша қорытынды	57
3 Зерттеу нәтижелері мен талқылаулар	58
3.1 Бензолды 3% Rh/сибунит катализаторында гидрлеу және оның кинетикалық параметрлері	59
3.1.1 Бензолды 3% Rh/сибунит катализаторында гидрлеу реакциясына сутек қысымының әсері	60
3.1.2 Бензолды 3% Rh/сибунит катализаторында гидрлеу реакциясына температураның әсері	61
3.1.3 Бензолды 3% Rh/сибунит катализаторында гидрлеу реакциясына бензол концентрациясының әсері	62

3.1.4	Бензолды 3% Rh/сибунит катализаторында еріткішсіз гидрлеу	63
3.1.5	Бензолды 3% Rh/сибунит катализаторында гидрлеу реакциясына катализатор мөлшерінің әсері	64
3.1.6	Бензолды 3% Rh/сибунит катализаторында гидрлеу реакциясына еріткіш табиғатының әсері	65
3.1.7	Бензолды гидрлеу реакциясының механизмі	66
3.1.8	Бензолды және оның гомологтарын Rh/сибунит катализаторында гидрлеу	71
3.2	Бензолды гидрлеу реакциясына тасымалдағыштың әсері	73
3.2.1	Әр түрлі тасымалдағыштарға отырғызылған катализаторлардың сипатын РФЭС әдісімен зерттеу	74
3.2.2	Rh/C катализаторларының меншікті беттік аудандарын БЭТ әдісімен анықтау	78
3.3	Бензолды және оның гомологтарын Rh/КАУ катализаторы қатысында гидрлеу	79
3.3.1	1% Rh/КАУ катализаторларында бензолды және оның гомологтарын гидрлеу- модификатордың әсері	79
3.3.2	Модификатор мөлшерінің ароматты қосылыстардың гидрленуіне әсері	81
3.3.3	Бензолды және оның гомологтарын 3% Rh/КАУ катализаторы қатысында гидрлеу реакциясына еріткіштің әсері	82
3.3.4	3% Rh/КАУ катализаторында гидрлеу реакциясына температураның әсері	84
3.3.5	Бензолды 3% Rh/КАУ катализаторында гидрлеу реакциясына тасымалдағыш өлшемінің әсері	84
3.3.6	3% Rh/КАУ катализаторының қайталай қолданылуы	85
3.3.7	Бензолды және оның гомологтарын 3% Rh/КАУ катализаторымен гидрлеу реакциясына модификатордың әсері	86
3.3.8	3% Rh/КАУ катализаторын электрондық микроскопия әдісімен зерттеу	87
3.4	Бензин фракцияларын гидрлеу	90
	Тараудан қысқаша қорытынды	91
	Қорытынды	92
	Қолданылған әдебиеттер тізімі	94

## БЕЛГІЛЕУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР

EXAFS	–	(Extended X- ray Absorption Fine Structure) рентгендік сіңіру спектроскопиялық әдісі
МОСVD		газ фазасынан метал-органикалық қосылыстарды тұндыру
БАУ	–	қайың ағашынан активтендірілген көмір
БЭТ	–	Брунауэр-Эммет-Теллер (әдісі)
ГСХ	–	газ-сұйықтықты хроматография
ДМЭК	–	диметилэтинилкарбинол
КАУ	–	жеміс сүйегінен активтендірілген көмір
МТБЭ	–	метил-трет-бутил эфирі
ПАВ	–	беттік белсенді заттар
ПЭМ	–	өткергіш сәулелі электрондық микроскопия
РҒА СБ	–	Ресей Ғылым Академиясы Сібір Бөлімшесі
РФЭС	–	рентгендік - фотоэлектрондық спектр
РЭМ	–	шағылысқан сәулелі электронный микроскопия
СЖМ		сирек жер металдары
Сибунит	–	Сибердің көмір тасымалдағышы
СЭМ	–	сканерлік электрондық микроскопия
ТГА	–	термогравиметрлік әдіс
ТПД	–	температуралық- программаланған десорбция
ТЭТ	–	Тетраэтиленгликоль
ЭСХА	–	Химиялық анализдерге арналған электронды спектроскопия

## НОРМАТИВТІ СІЛТЕМЕЛЕР

Бұл диссертацияда төмендегі стандарттар қолданылды:

Х роматографиялық талдауды автоматтауға арналған программалы – аппаратты комплексі. «ЭКОХРОМ» №16616–97 Ресей. 1997;

ГОСТ 12329 -77. Мұнай өнімдері және көмірсутек еріткіштері -анилин нүктесін және ароматты көмірсутектерді анықтауға арналған әдіс. Ресей. 1978.

## ТҮСІНДІРМЕЛЕР

Бұл диссертациялық жұмыста төмендегі терминдер берілген түсіндірмеге сәйкес қолданылды:

**Анилин нүктесі** - анилин мен көмірсутектердің бір-бірінде еру температурасы. Ол көрсеткіш арқылы, түссіз сұйық мұнай өнімдерінің бензин, керосин, дизель отыны топтық құрамын және олардың құрамындағы ароматты көмірсутектердің мөлшерін анықтауға болады.

**Гидрлеу** - сутектендіру - қосылыс құрамына сутек енгізу.

**Детонация** - өте тез өтетін экзотермиялық процесс, отынның жануының әсерінен болатын двигательдің қалыпсыз жұмыс істеуі.

**Еуро стандарттары** - автомобилден шығатын қалдық газдардың құрамындағы зиянды заттарды шектеуге арналған экологиялық стандарттар.

**Канцерогенді зат**- қауіпті ісік тудыратын зат.

**Модифицирлеу**- өзгерту, түрлендіру. Заттарға белгілі бір қосындыларды қосу арқылы оның қасиетін жақсарту.

**Октан саны** - мотор отынының детонацияға қарсы қасиетін сипаттайтын сан.

**Риформинг бензин** - бензин және лигроинді катализатордың қатысуымен 480°C-530°C аралығында қайта өңдеп, олардан сапалы жоғары октанды бензин немесе жеңіл ароматтық көмірсутектер алу процесі.

**Ректификациялау** - бірыңғай сұйық қоспаны құраушы топтарды немесе дара заттарды бұға айналдыру арқылы қоспадан бөліп алу әдісі.

**Рафинат** - экстракциядан кейін су фазасында қалатын ерітінді. Рафинат таза заттың ерітіндісі немесе көзделген өніммен байытылған қоспа немесе экстракциямен бөлінген көзделген өнімнен қалған ерітінді болуы мүмкін.

## Кіріспе

**Жұмыстың жалпы сипаттамасы** – Бензолды гидрлеу реакциясы үздіксіз дамып, өнеркәсіптің әрбір даму сатысында өзіндік маңызды міндеттерді атқарып келе жатқан процесстердің бірі болып табылады. Бір кездері бензол сутек көзі ретінде қаралып, сутек энергетикасы үшін пайдаланылған, себебі, бір молекула бензол үш молекула сутекті өзіне қосып алатыны белгілі. Кейін келе капролактама және капрон өндіруге қажетті болған циклогексанол және циклогексанон алу үшін бензол циклогексенге гидрленген. Академик Д. В. Сокольский негізін салған гидрогендеу катализінің ғылыми мектебі қомақты табыстарға қол жеткізген [1-2]. Гидрогендеу процесі мұнай химиясы және мұнайды химиялық өндеуде өзіндік маңызды орынға ие [3-5]. Сонымен бірге, соңғы жылдары катализ ұғымы теориялық тұрғыдан дамып белгілі деңгейде тың белестерге көтерілді [6-8], мұның ішінде тепе-теңдіксіз термодинамикасының қолданылуын ерекше атап өтуге болады [7]. Бензолды гидрлеудің селективті катализаторларын жасау мәселесі бүгінгі күнде зерттеушілердің алдына бензиннің құрамындағы бензолды кетірудің қажеттілігіне байланысты қайта қойылып отыр. Себебі, бензиннің құрамындағы бензол моторда шала жанғанда қалдық газдың құрамында концентрогенді зат бензопиреннің пайда болуына әкелетіні анықталған.

2005 жылдан бастап Еуропада, 2010 жылдың қаңтарынан бастап Ресейде күшіне енгізілген Еуро-4 стандарты бойынша бензиннің құрамындағы бензолдың мөлшері 1% -тен аспауы керек [9]. Еурокомиссия бұдан да қатаң 0,1% -тен аспау керек деген талабын дайындауда. Қазақстан және басқа ТМД елдері халықаралық келісімдерге қол қоюына байланысты, бензиннің құрамындағы бензолға шектеу қою жөніндегі нормативті заңнамалық құжаттарды қабылдауы керек екені даусыз. Осыған байланысты Қазақстан да аталмыш стандарттарды қабылдауы тиіс.

**Жұмыстың өзектілігі** – бүгінгі күнде, автокөліктерден бөлінетін қалдық газдар экологияны ластайтын негізгі себеп екендігі айқын. Риформинг бензиннің құрамында 50 % дейін ароматты қосылыстар болады, мұның 10-15% шамасындағы мөлшерін бензол құрайды. Бензол моторда толық жанбағанда адам денесінде қатерлі ісік тудыратын бензопирен түзіледі. Бензиннің құрамынан басқа ароматты қосылыстардың қатысында бензолды толығымен кетірудің тиімді шарасы оны гидрлеп экологиялық таза зат циклогексанға айналдыру болып табылады. Бензолды толық селективті гидрлейтін жаңа катализаторларды жасау - экологиялық таза бензин өндіру сынды ғаламдық мәселені шеше алады.

**Жұмыстың мақсаты мен міндеттері** – жұмыстың мақсаты экологиялық таза бензин алу үшін оның құрамындағы бензолды толық гидрлейтін селективті әрі белсенді жаңа катализаторларды, каталитикалық жүйелерді жасау.

Қойылған мақсатқа жету үшін келесі міндеттер орындалды:

- бензолды гидрлеу реакциясына температураның, қысымның, катализатор мөлшерінің, гидрленетін зат қоюлығының әсері зерттелді;

- гидрлеу реакциясының кинетикасы зерттелді;
- бензолды гидрлеу катализаторлары ретінде сибунит, БАУ, КАУ қатарлы әр түрлі активтендірілген көмірлерге және дәстүрлі метал тотықтарына отырғызылған родий катализаторлары зерттелді. Сонымен бірге Rh/C катализаторлары молибдат аммоний тұзымен модифицирленді;
- еріткіштің, тасымалдағыштың, гидрленетін ароматты қосылыстардың сондай-ақ, модифицирлеуші қоспаның катализатор белсенділігіне әсері зерттелді;
- РФЭС зерттеу нәтижесі негізінде родийдің каталитикалық белсенділікке әсер ететін беттегі күйлері әрі оның металдық және зарядтық күйінің қатынасы анықталды;
- модификатор табиғатының әсері зерттеліп, модифицирлеудің оңтайлы шарттарын қарастырылды;
- реакция барысында және соңында катализаттан үлгі алынып хроматографиялық анализ жасалды;
- қолданыстағы бензинді гидрленіп, оның құрамындағы ароматты қосылыстардың сандық және сапалық өзгерістері зерттелді.

**Зерттеу нысандары**– каталитикалық гидрлеу процесінің негізгі нысаны:

- 1 Гидрленеті зат: бензиннің құрамында кездесетін жеке ароматты қосылыстар – бензол, толуол, ксилол(изомерлер қоспасы), кумол, және олардың моделді қоспасы;
- 2 Катализаторға белсенді метал ретінде Менделеев кестесінің VIII топ элементі родий;
- 3 Тасымалдағыш ретінде, сибунит –РҒА СБ Катализ институтында синтезделген арнайы көмір тасымалдағышы, БАУ – қайың ағашынан активтендірілген көмір, КАУ – жеміс сүйегінен активтендірілген көмір. Бұл тасымалдағыштармен салыстыру үшін қолданылған дәстүрлі бейорганикалық тасымалдағыштар SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO;
- 4 Модификатор ретінде қолданылған пара молибдат аммоний гидрат (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>\*H<sub>2</sub>O тұзы және модификацирленген түрде қолданылған 1% Rh/КАУ және 3% Rh/КАУ катализаторы;
- 5 Еріткіш ретінде қолданылған этанол, су және октан.

#### **Ғылыми жаңалығы**

- 1 РФЭС, РЭМ әдістерімен зерттеу арқылы белсенді катализатордың бетінде родийдің Rh<sup>0</sup> металдық күйімен бірге зарядталған Rh<sup>δ+</sup> күйі де болатындығы анықталды. Сол арқылы селективті катализатор жасаудың заңдылығы айқындалды;
- 2 Сутек және бензол бойынша реакция дәрежелігі анықталды;
- 3 Бензол және басқа ароматты қосылыстардың гидрленуінің кинетикалық заңдылығы анықталып теңдеуі құрылды, эффективтілік факторы анықталды;
- 4 Басқа ароматты қосылыстардың қатысында бензолды селективті гидрлеуге мүмкіндік беретін қоспа табылды.



Әдіс бойынша Қазақстан Республикасының Әділет министрлігі зияткерлік меншік құқығы комитетінен №64830 авторлық куәлігі (№ 2009/0894.1, 10.07.2009ж.) берілді.

**Теориялық құндылығы** – селективті катализатор алу үшін катализатор бетінде металдық күйдегі родий болумен бірге родийдің зарядты күйі де болуы керек. Мұндай күйлері протонды және апротонды еріткіштерді қолдану кезінде еріткіштің дипольдік моментінің әсерінен пайда болады.

Модифицирлеуші қоспа катализатор бетіне бензолдың адсорбциялануы әрі активтенуіне шарт-жағдай жасап, толуол, ксилол, кумол қатарлы басқа ароматты қосылыстардың адсорбциялануы мен активтенуін тосады.

**Диссертацияның практикалық құндылығы** – бензолды толық селективті гидрлейтін катализаторлардың табылуы - бензиннің құрамынан бензолды толық кетіру технологиясына негіз бола алады, сол арқылы, адамзатқа күнделікті әсер етіп жатқан канцерогенді зат бензопиренді жою мәселесі шешімін табады.

**Жұмыстың сенімділігі мен негізділігі (дәлелділігі)** – жәй дифференциялық теңдеуді шешетін ODESSA құрамындағы параметрлерін бағалайтын программа ModEst 6.0 қолданылу арқылы анықталған кинетикалық моделдің регрессиялық анализдері тәжірибенің сандық мәліметтерімен салыстырылған (Финландияда). Біріккен simplex-Levenberg-Marquardt алгоритмі қолданылып, сәйкестікті ең айқын бейнелейтін  $R^2$  мәні арқылы сәйкестік деңгейі (degree of explanation) 96,53% екендігі анықталған, бұл тәжірибелік және есептелген мәліметтердің өзара өте жақсы сәйкесетіндігін көрсетеді.

Реакция өнімдері және реакция барысында тұрақты уақыт аралығында алынған катализатор құрамы ГСХ әдісімен анықталды, одан шыққан заңдылық пен жұтылған сутек көлемінің өзара сәйкес келуі де нәтижелердің шынайылығын көрсетеді.

Алынған мәліметтер мен катализаторларды РФЭС, электронды микроскопиялық әдіс, БЭТ әдісі қатарлы осы заманғы физикалық әдістермен зерттеу нәтижелерін салыстыра отырып, ғылыми түрде жасалған талқылаулар оның шынайылығын дәлелдейді.

**Жұмыстың талқылануы** – диссертацияның материалдары «Химиялық реакторлар» атты 17-ші халықаралық конференцияда (Афины, Греция, 2006), жалпы және қолданбалы химия бойынша 18-ші (Москва, 2007) және 19-шы (Волгоград, 2011) Менделеев съезінде, «Мұнай өңдеу -2008» атты ғылыми –практикалық конференцияда (УФА, 2008), катализ бойынша 14-ші халықаралық конгресс «Нанокатализ» (Дальян, Қытай, 2008) симпозиумында, «Өндіріс және транспорт үшін қоршаған ортаны қорғаудың каталитикалық процестері» атты халықаралық конференцияда (Санкт-Петербург, 2007), халықаралық ғылыми –практикалық конференцияда (Алматы, 2008), «Катализаторларды дайындау әдістері мен технологиясының ғылыми негіздері» атты 6-ші Ресейлік конференциясында (Черноморский, 2008). К.И. Замираевтің 70 жылдығына арналған «Каталитикалық реакциялардың механизмі» атты 8-ші халықаралық конференцияда (Новосибирск, 2009), «Мұнай химиясының

өзекті мәселелері» атты III Ресейлік конференцияда (Звенигород, Россия, 2009) баяндалды және талданды. «Вестник Каз ҰУ» химия сериясында (Алматы, 2009), жас ғалымдарға арналған «Каталитикалық дизайн» атты 13-ші халықаралық мектеп конференциясында (Екатеринбург, Ресей, 2009) баяндалды және талданды. Соколюскийдің 100 жылдығына арналған «Катализ және электрохимиядағы инновация бойынша Еуразиялық симпозиумда» (Алматы, 2010), «Мұнай және газ өнімдеріндегі жаңа технологиялар» атты халықаралық ғылыми-практикалық конференцияда (Баку, 2010), «Мұнайхимиясы және мұнай өңдеу мәселелерін шешудегі катализ» атты Азербайжан-Россиялық симпозиумында (Баку, 2010) талқыланды. Химия және химиялық технология бойынша 1-ші реткі Ресей-Қазақстан халықаралық конференциясында (Томск, 2011), Programme innovative development problems in oil & gas industry атты 4-ші халықаралық ғылыми-практикалық конференциясында (Almaty, 2012), 9-шы реткі халықаралық Mechanisms of Catalytic Reactions конференциясында (Санкт-Петербург, 2012), 2-реткі катализ бойынша "РОСКАТАЛИЗ" атты Ресей конгресінде (Самара, 2014) ауызша баяндау және постер түрінде көрсетілді.

**Автордың жеке үлесі** – көп жылдық ғылыми деректерді жинақтауда, тәжірибелерді орындауда және алынған нәтижелерді талқылауда, қорытындылауда автордың үлесі басым.

**Диссертация тақырыбының ғылыми-зерттеу жұмыстарымен және әртүрлі Мемлекеттік бағдарламалармен байланысы** – диссертациялық жұмыс «Мұнай химиясы өнімдерін синтездеу үшін крекинг, гидрлеу және дегидрлеудің жаңа катализаторларын жасау» (мемлекеттік регистрациясы №0106РК 00180, 2006-2008жж), «2007-2009 жылдары ғылым саласындағы халықаралық серіктестік» бағдарламасы бойынша «экологиялық таза бензин алу үшін жаңа катализаторларды жасау және жеңіл алкандарды дегидрлеп көмірсутек шикізаттарын алу» (мемлекеттік регистрация № 0107РК00652, 2007-2009жж.) тақырыбындағы іргелі зерттеулер бағдарламасына сай Ә.Б. Бектұров атындағы химия ғылымдары институтының мұнай химиясы және мұнайхимиялық синтез зертханасында, сондай-ақ, «Қазақстан Республикасында наноғылымы мен нанотехнологияны дамыту 2010-2012» бағдарламасының «Көмірсутек шикізаттарын каталитикалық терең өңдеуге арналған наноөлшемді отырғызылған метал катализаторларын синтездеу технологиясын жасау және оны жүзеге асыру» (мемлекеттік тіркеу номері №0110РК00335) (2010-2012жж) тақырыбына сай Химиялық технология және материалдар ғылыми зерттеу институтында орындалды.

Нәтижелер бойынша 26 жарияланым жасалған, мұның ішінде Thomson Reuters және Scopus мәліметтер базасына кіретін импакт-факторлы журналдарда 2 мақала, Scopus мәліметтер базасына кіретін 1 мақала, ҚР БҒМ Білім беру және ғылым саласындағы бақылау комитетімен ұсынылған тізімге кіретін журналдарда 5 мақала, 17 халықаралық және республикалық конференцияларда баяндама тезистері жарияланып, 1 авторлық куәлігі №64830 (№ 2009/0894.1, 10.07.2009) алынды.

**Жұмыстың көлемі мен құрылымы** – диссертация – кіріспе, әдеби шолу, тәжірибелік бөлім, зерттеу нәтижелері мен талқылаулар, қорытынды және қолданылған әдебиеттер тізімі сынды 120 беттік компьютерлік жазу мәтінінен тұрады. Мұнда 9 кесте және 35 сурет болып, қолданылған әдебиеттер тізімі отандық және шетелдік авторлар жұмыстарының 342 түпнұсқасынан тұратын ғылыми-техникалық әдебиеттер тізімін қамтыған.

**Қорғауға ұсынылатын негізгі мәліметтер:**

- бензиннің құрамындағы бензолды басқа ароматты қосылыстардың қатысында белсенді, селективті гидрлеу әдістері;
- бензолды гидрлеу реакциясына температураның, қысымның, еріткіштің, тасымалдағыштың әсер ету ерекшеліктері;
- дайындалған катализаторда бензолдың гидрлену механизмі;
- физикалық әдістермен анықталған катализатордың құрылымы мен белсенді беткі қабатының сипаттамасы;
- бензолды гидрлеу реакциясына модификатордың әсері;
- басқа ароматты қосылыстардың қатысында бензолды селективті гидрлеудің оңтайлы шарттары.

## 1 Әдеби шолу

### 1.1 Бензиннің сапасы және оны халықаралық өлшемдерге сәйкестендіру мәселесі

Бензин қайнау температурасы 30 – 200°C аралығындағы жеңіл көмірсутектердің қоспасы. Жылу беру қабілеті шамамен 10500 ккал/кг. Мұнайды айдау кезінде алынған жеңіл фракциясы тіке айдалған бензин деп аталады. Қолдану аймағына байланысты бензиндер автомобильдік және авиациялық болып бөлінеді. Оның негізгі көрсеткіштері ретінде детонациялық тұрақтылығын, қаныққан бу қысымын, фракциялық құрамын, химиялық тұрақтылығын және т.б. айтуға болады [12].

Бензин сапасының негізгі көрсеткіші – детонациялық тұрақтылығы, яғни бензин двигательде жанған кезде жарылыс тудырмау қабілеті, ол шартты шама – октан саны арқылы анықталады. Шартты болуының себебі, алғашында қолданушылар изооктанның (2,2,3- триметилпентан) октан санын 100, ал н-гептанның октан санын 0 деп алып, олардың бір-біріне қатынасы арқылы бензиннің сапасын көрсеткен. Бірақ кейінгі зерттеулер нәтижесінде бензиннің сапасы ондағы изопарафиндердің мөлшерімен ғана емес, іштен жану двигательдерінде жалынның таралу жылдамдығына да байланысты болатынын анықтады. Бензиннің октан саны стандартты жағдайда бір цилиндрлі двигательде, зерттелетін бензиннің құрамындағы изооктан мен н-гептанның өлшемді қоспасынан изооктанның ұстаған пайыздық мөлшерімен анықталады. Қалыпты жағдайда двигательдің ішіндегі жалынның таралу жылдамдығы 200 – 300 м/с болса, октан саны төмен бензиннің жануы кезінде 1500 – 2500 м/сек жетіп, двигательде жарылыс пайда болады. Ол автомобиль двигательінің қалыпты жұмысын бұзып, бензиннің көп мөлшерінің ысырап болуына әкеледі. Бензиннің сапасы двигательдің қалыпты жұмыс істеуіне және жұмыс істеу мерзіміне тікелей байланысты. Бензиннің октан саны жоғары болған сайын, оның жарылғыштық қасиеті төмен болады.

Автомобиль бензиндерінің октан саны екі түрлі әдіспен өлшенеді: моторлық және зерттеу әдістері. Моторлық әдіс бойынша зерттеу қатаң жағдайда жүргізіледі: валдың айналу жиілігі 900 айн/мин, қоспа беру температурасы 149°C, ұшқын беру бұрышы өзгеріп тұрады. Ал зерттеу әдісі бойынша анықтау жұмсақ жағдайда жүргізіледі: валдың айналу жиілігі 600 айн/мин, қоспа беру температурасы 52°C, ұшқын беру бұрышы 13 градус [12]. Моторлық және зерттеу әдістері көрсеткіштерінің арифметикалық орташа мәні октан индексі деп аталады және ол жолдық октан санына теңестіріледі. Бұл көрсеткіш кейбір мемлекеттерде өлшемдестіріліп, жанармай бекеттеріндегі сатылатын бензиндердің сипаттамасы ретінде көрсетіледі.

#### 1.1.1 Бензин сапасына қойылған Еуро стандарттары

Еуро стандарттар автомобилден бөлініп шығатын қалдық газдардың құрамындағы зиянды заттардың мөлшерін реттеуге бағытталған өлшемдер. Бұл өлшемдерде (1-кестеде көрсетілген) бензолдың құрамындағы бензол, күкірт, ароматты қосылыстар және олефиндердің мөлшеріне барған сайын қатаң шектеулер қойылып отырғанын көруге болады, Еуро-2 бойынша, бензиннің

құрамындағы бензолдың мөлшері 5% тен аспау талап етілсе, Еуро-5 өлшемдерде 1% тен аспауы керек, күкірт 500 ppm мөлшерінен 10ppm дейін төмендетілуі керек, ал ароматты қосылыстардың мөлшері 42% тен 35 (30)% ке төмендету талап етіледі.

Кесте 1– Еуропа Одағының мотор бензиніне қойған талабы [9]

Көрсеткіште рі	Өлшем бірлігі	Еуро-2	Еуро-3	Еуро-4	Еуро-5
Бензол	%, көлем	≤5,0	≤1,0	≤1,0	≤1,0
Күкірт	Ppm	≤500	≤150	≤50	≤10
Аро-тты қос-р	%, көлем	≤50	≤42	≤35	≤35 (30)
Олеф-р	%, көлем	-	≤18	≤18 (14)	≤18 (14)

Еуропа 2000 жылдан бастап Еуро-3, 2005-жылдан бастап Еуро-4 өлшемі енгізілген [9], ал Ресей 2009 жылдан бастап Еуро-3, 2010 жылдан бастап Еуро-4 экологиялық сатысына өтті. Қазір еліміздің Атырау, Павлодар және Шымкент мұнай өңдеу зауыттары модернизациялану үстінде, жұмыс аяқталған соң Еуро-5 стандартына сәйкес бензин өндірілу көзделіп отыр [10].

#### 1.1.2 Бензиннің октан санын жоғарылататын қоспалар

Октан санын жоғарылату үшін әр тарихи кезеңдегі ғалымдар түрліше әдістер іздестіріп отырған. Октан санын жоғарылататын қоспаларды детонациялық қоспа деп атаған. Кеңес Одағында XX ғасырдың 70-жылдарына дейін бензиннің октан санын жоғарылататын қоспа ретінде тетраэтилқорғасынды пайдаланды. Ол октан санын 45 – 50-ден 66 – 85 дейін жоғарылатады. Бірақ, ол іштен жану двигательдерінде жанып, қоршаған ортаны қорғасынның тотығымен ластап отырды. Сондықтан XX ғасырдың 70-жылдарынан бастап тетраэтилқорғасыны бар бензиндерді үлкен қалаларда пайдалануға тыйым салынған болса да ауылды аймақтарда шаруашылыққа пайдаланатын техникалық көліктер үшін шектелген жоқ. Жаңа жоғары октанды қоспаларды іздеудің қажеттілігінен метил-трет-бутил эфиірі (МТБЭ) жарыққа шықты. Таза МТБЭ октан саны зерттеу әдісі бойынша 118 бірлікті құрайды. МТБЭ-ның тетраэтилқорғасыннан артықшылығы қоршаған ортаға зиян келтірмейді. Кемшілігі МТБЭ октан санын белгілі деңгейге дейін жеткізіп, одан әрі көтере алмайды. Сондықтан ол жоғары октан санды бензиндерді алу мәселесін толық шеше алмады. МТБЭ-нің қоршаған ортаға әкелетін зияны тетраэтилқорғасынға қарағанда төмен болғанымен, оны қажетті көлемде өндіру қиындықтар туғызды. Бензин құрамындағы оттегісі бар қоспадың болуы оның толық жануына кедергі жасап, қоршаған ортаға толық жанбаған органикалық қосылыстар мен тотықтарының көп мөлшерін бөліп шығаратыны, МТБЭ жер асты су қабаттарын ластайтыны анықталды [13].

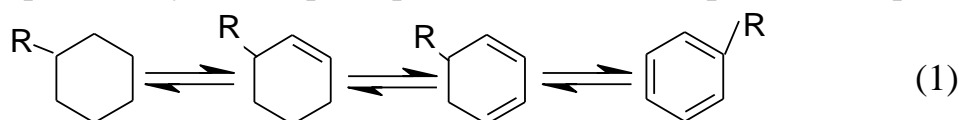
АҚШ 1968 жылы автомобиль бензиндерін қорғасынсыздандыруды ұсынса, 1972 жылы тетраэтилқорғасынды қолдануды шектеп, 1974 жылы қорғасынсыз

бензин қолдана бастады. 1987 жылы қорғасынсыз бензин 28% құраса, 1990 жылы 96% -ке дейін жеткен. 1993 жылы негізінен бензин қорғасыннан тазаланса, 1996 жылыдың қаңтарынан бастап АҚШ қорғасыны бар бензин сатуға бүтіндей тыйым салғанға дейін арада 29 жыл уақыт өткен. Еуропаның бензинді қорғасынсыздандыруы АҚШ пен Жапониядан кейін қалып отырды. Қорғасынға шектеу қойған соң, дамыған елдерде бензиннің құрамындағы олефиндер, бензол және ароматты қосылыстарға жаңа өлшемдер қойылды.

1990 жылы АҚШ 2004 жылға дейін жүзеге асырылатын жаңа сапалық өлшем ұсынды. Оның бағыты бензиннің құрамындағы күкірт, бензол, ароматты қосылыстар мөлшерін төмендетіп, оттекті қосылыстар қосу арқылы, автомобильден шығатын улы қалдық заттардың мөлшерін азайтып, қоршаған ортаны қорғау болды [14].

### 1.1.3 Риформинг процесі және риформинг бензиннен бензолды кетірудің жолдары

Риформинг процесінің мәні – төмен октанды тура айдалған бензиннен жоғары октанды сапалы тауар бензинін алу. Тарихи каталитикалық риформинг процесі октанды изооктанға айналдыруға бағытталған. Риформинг кезінде изомерлену мен бір уақытта циклдену және ароматтану реакциялары жүреді. Бұл реакцияларды қысқаша атап өтетін болсақ [4], изомерлену реакциясы: риформинг кезінде шикізатының құрамында 15 – 75% түзу тізбекті парафиндер изомерленіп, тармақталған парафиндерге айналады; циклдену реакциясы: парафиндер дегидроциклденіп, циклопарафиндерді береді; ароматтану реакциясы: циклогексанның және алкилциклогександардың ароматтануы. Соңғы реакция дегидрленудің арнайы типтік реакциясы болып, риформинг процесінде маңызды орын алады, әрі бұл реакция біз зерттеп отырған бензол пайда болуының негізгі жолы болып табылады. Циклогексан және оның гомологтарының ароматтануға жоғары термодинамикалық мүмкіндігі бар.



Бұл реакция қайтымды әрі жоғары эндотермиялы, сондықтан температураның жоғарлауымен ароматты көмірсутектердің шығымы артады [4].

Каталитикалық риформинг процесі қышқылдық және гидрлеу-дегидрлеу функциясына ие бифункционалды катализаторлар арқылы жүзеге асады. Гидрлену-дегидрлену реакциясы платинаның өзінде немесе рений және басқа металдармен промотирленіп, тасымалдағышқа жұқа дисперстелген металдық орталықтары ретінде реакцияларды жүргізеді. Реакцияға қандай катализатор қолданылғанына байланысты риформинг процесі де сәйкес атауға ие болады. Платиналы катализаторлар қолданылғанда платформинг; платина–рений катализаторлары қолданылса ренийформинг деп аталады. Соңғы кездері цеолитті катализатор қолданылған процесс цеоформинг деп аталады. Процес

платина–ренийлі катализаторда 470 – 520°C, платиналы катализаторда 480 – 530°C температурада жүреді [16].

Риформинг процесінің өндірістік катализаторындағы қышқылдық функциясын тасымалдағыш – алюминий тотығы атқарады. Тасымалдағыштың қышқылдық қасиетін күшейту және реттеу үшін катализатор құрамына фтор немесе хлор қосылады. Хлордың мөлшері 0,4–0,5% құрайды. Бифункционалды катализаторлардың әсерінен бастапқы бензиннің көмірсутектік құрамы түбегейлі өзгеріп, октан саны 100–110 дейін жетеді [4].

Каталитикалық риформинг процесінде нафта (лигроин) құрамының өзгерісіне назар салсақ, шикізат құрамындағы парафин, нафтен және ароматты қосылыстардың үлесі (%) осы қатар бойынша 50, 40 және 10 сандарынан 35, 10 және 50 сандарына ауысады.

Түзу айдалған бензинді риформинг процесінен өткізген соң катализаттың шығымы 80–87% құрайды (мас.). Риформинг бензиннің октан саны зерттеу әдісімен шамамен 95, моторлық әдіспен 86 айналасында болады [11]. Бұдан ароматты көмірсутектер бензиннің октан санын жоғарылату үшін тиімді компонент екендігін түсініп алу қиын емес, бірақ, жоғарыда айтып кеткеніміздей, олардың шамадан тыс мөлшері автокөліктерден шығатын зиянды қалдықтарды көбейтіп жібереді. Ароматты көмірсутектердің көбеюі бензол мөлшерінің артуына әкеледі. Біз бензолдың мөлшерін төмендетудің жолдарын қарастырамыз.

Риформинг процесінің технологиясына негізделгенде риформаттың құрамындағы бензол концентрациясын төмендетудің екі негізгі әдісіне тоқталуға болады [10]: а) алдын-ала фракциялау, яғни бензиннің бастапқы қайнау температурасы 95 – 100°C жоғары фракциясын бөліп алу арқылы шикізаттың құрамынан бензол түзуші компоненттерді кетіру. Риформаттың құрамындағы ароматты көмірсутектердің мөлшері риформинг температурасына тәуелді екені белгілі. Температураның төмендеуімен ароматты қосылыстардың, әсіресе, бензолдың түзілуі көрнекті түрде төмендейді. Мысалы, риформинг температурасын 10°C төмендеткенде, катализаттың тұрақты шығымы 5 – 6% артады, октан саны 3–4 бірлікке төмендейді. Бұл кезде катализаттың құрамындағы бензолдың мөлшері 2,1–2,6% -тен 1,3 – 1,5 % дейін төмендейді. Осылайша, бензолдан тазалаудың басқа қосымша процестерін жүргізбестен, Еуро-3 өлшеміне сәйкес келетін бензин алуға болады. Мұндай риформаттың төмендеген октан санын аз мөлшердегі антидетонациялық қоспаларды қосу арқылы толтыруға болады. Бірақ шикізаттың бастапқы қайнау температурасын жоғарылату риформат құрамындағы алкилароматты көмірсутектердің деалкилденуін арттырып, оның есебінен түзілетін бензол мөлшері жалпы бензол мөлшерінің жартысына жетеді. Сондықтан алдын-ала фракциялау арқылы риформат құрамынан бензолдың үлесін төмендету әдісі қанағаттанарлық емес [10]; б) соңынан фракциялау – риформат құрамынан бензолды бөліп алу. Бұл кезде риформат құрамынан бензолға бай жеңіл бөлігі ректификация арқылы бөлініп алынады. Бензолдың мөлшерін 1% -тен төмендету үшін айдалатын риформаттың 85°C дейінгі бензол фракциясы алынады, оның құрамында шамамен 20,3% бензол,

2,3% толуол болады. Бұл жеңіл фракция риформаттың 19,5% ұстайды, октан саны төмен болып 76 пунктті құрайды. Бұл фракция төмендегі әдістердің бірімен өңделуі тиіс [10]:

- катализаттан бензолды экстракциялау;
- бензолды олефиндермен алкилдеу;
- бензолды гидроизомерлеп, метилциклопентанға айналдыру;
- бензолды гидрлеп, циклогексанға айналдыру.

Катализаттан бензолды экстракциялау - түзу айдалған бензинді риформингке ұшыратудан шыққан өнімнің құрамында 30 – 60% (мас.) дейін ароматты қосылыстар болады, қалған бөлігі нафтендер мен парафиндер. Бұл жағдайда қоспадан ароматты қосылыстарды жай ректификация әдісі арқылы бөліп алу мүмкін емес. Себебі олар нафтендер және парафиндермен азеотропты қоспа түзеді. Сондықтан қазіргі кезде ароматты қосылыстарды бөлу үшін экстракциялау әдісі қолданылады. Еріткіш ретінде полиэтиленгликоль, сульфолан, диметилсульфоксид, N-метилпириролидон алынады [15].

Технологиялық экстракциялау қондырғысының негізгі бөлігі тарелкалармен жабдықталған экстракциялау бағанасы болып табылады. Еріткіш экстракциялау бағанысының төбесінен беріледі, экстракцияға түсетін қоспа бағананың ортасынан енгізіледі. Рафинат экстрактордың жоғары бөлігіне, ал ароматты қосылыстарды өзіне алған еріткіш астыңғы бөлігіне түседі. Ароматты қосылыстар мен талғампаз еріткіштер екі түрлі әдіспен бөлінеді:

- а) тікелей дистилдеу; б) екінші еріткішпен экстракциялау

Ресейдің қондырғыларында ароматты қосылыстарды катализат құрамынан триэтиленгликоль немесе тетраэтиленгликольдың сулы ертіндісі (мысалы, 93% ТЭГ сулы ертіндісі) арқылы бөліп алады [16]. Экстракция арқылы алынған ароматты көмірсутектер ректификацияланады, нәтижесінде алынатын өнімдер: бензол, толуол, ксилол, этилбензол, жоғары ароматты көмірсутектер және деароматтанған бензин (рафинат). Рафинаттың 95% парафинді көмірсутектерден құралған (октан саны моторлық әдіспен 45), ол еріткіштерді алу үшін қолданылады. Жоғары ароматты қосылыстар псевдокумолды алуға жіберілуі мүмкін. Ксилолды фракцияны бөлу үшін әдетте *орто*-ксилол дәл ректификация арқылы, ал *пара*-ксилол – төмен температурада кристалдау әдісі арқылы бөлінеді. Сульфолан экстракциялау әдісі АҚШ-тың «Shell» фирмасы дамытқан, қазіргі кезде танымал қолданыстағы әдістердің бірі [10,15].

Экстракциялап бөлу әдісі көп қаржы және ауқымды жұмысты талап ететіндіктен, риформингке қабілеттілік 1,5 млнт/жыл және одан жоғары болғанда ғана тиімді болып табылады.

Бензолды алкилдеу- мұнда каталитикалық крекинг процесінен шыққан пропан-пропилен фракциясын реактордың катализатор салынған жылжымайтын қабатына жібереді. Катализатор ретінде әртүрлі тасымалдағыштарға отырғызылған платина немесе никель қолданылады. Өндірісте бұл процеспен «UOP» фирмасының «Alkumat» процесі әйгілі [10]. Бұл еңбек күші және экономика жағынан тиімді, әрі алкилаттың октан саны риформаттан 15 – 17 бірлік жоғарылайды.



Бензолды гидроизомерлеп, метилциклопентанға айналдыру- Ресейдің «ОЛКАТ» фирмасының «Деболк» процесі риформаттың жеңіл бөлігінің құрамындағы бензолды талғампаз гидроизомерлеп, метилциклопентанға айналдырған. Бұл кезде өнімнің октан саны төмендеместен керісінше артқан. Риформаттың 85°C фракциясының октан саны 2 – 3 бірлікке өскен [10].

Бензолды гидрлеу- тіке айдалған бензин фракциясына және риформингтің бензол фракциясына қолданылады. Бензол фракциясын гидрлеуде «UOP» фирмасының «BenSat» технологиясы немесе «Axens» фирмасының Benfree технологиясы танымал. Benfree технологиясы дистилдеу мен бензолға бай жеңіл дистиллятты гидрлеуді бірлестіріп, риформинг бензиннің құрамындағы бензолдың мөлшерін төмендететін технология. Ол бойынша риформинг бензинінің фракциясы бөлу бағанасына жіберіледі, онда бензол және C<sub>6</sub> жеңіл фракциясы бағана төбесінен бөлініп шығады, ал толуол қалып қояды. Бензол мен кейбір C<sub>7</sub> алкандардың изомерлері азеотропты қосылыс түзетіндіктен, олар да жеңіл фракцияға ілеседі. Бензолға бай жеңіл фракция бағанадан гидрлеу реакциясы жүретін ыдысқа түседі. Насос арқылы ыдыстың қысымы жоғарылатылып, сутектің фракция ішіндегі еру дәрежесі артады. Реакцияға қажетті көлемнен артық мөлшерде сутек енгізу арқылы шыққан бензиннің құрамындағы бензол мөлшері 1,0% шамасында болады.

Жоғарыда аталған әдістермен өңделген бензин құрамында бензолдың 1% дейін мөлшері қалып отырады. Оны одан ары азайту әдістерін табу керек. Біз бензинді бензолдан тазартудың жолдарын зерттей келе, ең өнімді әдіс – оны каталитикалық селективті гидрлеу екендігіне көз жеткіздік. Бензолды гидрлеу мәселесінің зерттелгеніне ғасырдан аса уақыт өтсе де қазіргі кездегі өзекті экология мәселелерінің бірін шешудің кілті болып отыр.

## **1.2 Бензолды және оның гомологтарын гидрлеу катализаторлары**

Қоғам дамуының әр кезеңінде гидрлеу тақырыбы өзіне тән ерекшеліктермен шешімін тауып отырған. XX ғасырдың бастапқы жартысында гидрлеу процесі айналмалы автоклавтарда жүргізілсе, кейін келе ағынды типті қондырғыларда жүргізілетін болған. Сондай-ақ, барлық кезеңде де белсенді әрі талғампаз катализаторларды табу мәселесі алға қойылып отырған. Ароматты қосылыстарды гидрлеудің ең белсенді катализаторлары ауыспалы d –металдары, олардың ішінде VIII топтың платина металдары ерекше белсенді болып саналады [1-6]. Академик Д. В. Сокольскийдің Алматыдағы ғылыми мектебі ароматты қосылыстарды гидрлеуде зор табыстарға жеткен [1], тек қана Алматының өзінде осы тақырыпта Ф.Б.Бижанов, Б.Ж.Жанабаев, Б.Т.Утелбаев қатарлы ғалымдардың докторлық диссертациялары қорғалған. Бензолды және оның гомологтарын гидрлеудің кинетикасын М. И. Темкин және оның шәкірттері зерттеген. Бензолды гидрлеу проблемасы туралы көптеген зерттеулер жүргізілу нәтижесінде, ең белсенді катализаторлары родий мен рутений екендігі анықталған. Бензол рутенийде циклогексенге дейін ғана бір бөлім гидрленсе, родийда бөлме температурасында толық гидрленіп циклогексанға айналады. Мультиплетті теорияның геометриялық сәйкестігі тұрғысынан родий қос байланыстарды гидрлеуде ең оңтайлы катализатор

екендігі белгілі [3]. Адсорбциялану және активтену механизміндегі [5] координациялық сәйкестік ароматты сақина мен метал катализаторлары арасында  $\pi$ -комплекс түзілу мүмкіндігін түсіндіреді.  $\pi$ -комплекс түзілу үшін белгілі мөлшерде энергия жұмсалып ароматты сақина бұзылуы қажет. Сондықтан ароматты сақинаны гидрлеу біршама қиынға соғатыны анық, әсіресе, никел және басқа да  $120^{\circ}\text{C}$  –тан жоғары температураны қажет ететін металдар үшін біршама қиын.

Бензолды және оның гомологтарын гидрлеуде әртүрлі катализаторлар: никел негізіндегі [19-112], платиналы [113-169], палладийлі [170-194], рутенийлі [195-241], родийлы [242-279] және басқа да каталитикалық жүйелер қолданылған [280- 333]. Төменде әдебиеттерге шолу жасай отырып талқылаймыз.

### 1.2.1 Никел катализаторлары

Бензолды гидрлеу тақырыбы ұзақ жылдар бойы жан-жақтылы зерттеліп келе жатса да зерттеушілер әлі де бензолды гидрлеудің белсенді катализаторларын іздестіруді жалғастыру үстінде. Бензолды гидрлеудің никел катализаторларын [19-112] шартты түрде бірнеше топқа бөлуге болады. Әртүрлі тасымалдағыштарға отырғызылған никел катализаторлары – олардың ішінен алюминий тотығына [19-33], кремний тотығына отырғызылған және сол негізде модифицирленген катализаторларды [34-45], көмір тасымалдағыштарына [46-48], цеолит және басқа алюмосиликаттарға [49-58], отырғызылған катализаторларды сондай-ақ никелдің алюминиймен, бормен және фосфатпен түзетін құйма катализаторларының үлкен тобын [59-85] айтуға болады. Құйма катализаторларының ішінде никел- алюминий құймасын сілтілеу арқылы алынатын скелетті никел катализаторын ерекше атап өтуге болады. Ол XIX, XX ғасырларда өндірісте кең қолданыс тапқан. Бірақ өзінің пирофорлылығы себебінен отырғызылған катализаторлар жағынан ығыстырыла бастады.

Алюминий тотығына отырғызылған никел катализаторлары пирофорлы еместігімен түрлі технологиялық аймақтарда қызығушылықтар тудырды. [21] авторлары тасымалдағышқа никел нитратымен сіңіру арқылы алынған немесе алюминий нитратының тұзы және никелдің калцийлендірілген содасының қоспа ерітіндісінен түзілген гидрооксидін тұндыру арқылы алынған никел катализаторларын зерттеген. Бұл кезде никелдің дисперстілігі негізінен бастапқы шикізаттың сапасына тәуелді, ал никелді отырғызу әдісіне (тұндыру немесе сіңіру) тәуелсіз.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  тасымалдағышына никелді оның ацетат, нитрат, формиат, карбонат немесе хлорид тұздарының ерітіндісімен сіңіріп, сутекпен тотықсыздандырған кезде, никелдің 51, 56, 160, 180 и 1050 ангстрем кристалдары пайда болған. Кристалдардың өлшемі жоғарыда айтылған тұздардың қатарына сәйкес келеді. Ең ұсақ кристалдар ацетаттан түзілсе, ең ірі кристалдар хлоридтерден түзілген [20]. [20] авторлары, осы қатар бойынша  $\text{Ni}^{+2}$  және алюминий тотығының беті арасындағы өзара әсер әлсірейтіндігін айтады. [19-21] мәліметтері бойынша, бензолды гидрлеу 363 – 453К температура аралығында жүреді. [21] авторлары  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  катализаторын

HZSM-5 синтетикалық цеолитімен модификациялаған, әрі бензолды гидрлеуді ағынды жүйеде, катализатордың стационарлы қабатында жүргізген. Катализаторды алдын ала 473-573К температура аралығында және шикізатты беру көлемдік жылдамдығы  $1 - 3 \text{ сағ.}^{-1}$  жағдайында тотықсыздандырған. Бұдан тыс, [21] авторлары аммиак десорбциясы арқылы катализатордың қышқылдығын, сондай-ақ, бензолды сорбциялауы және сынап порзиметриясы негізінде кеуек құрылымын анықтаған, нәтижесінде, бензолды сорбциялау бойынша кеуектердің өлшемі  $1,5 - 10 \text{ нм}$ , ал сынап бойынша  $10 - 7500 \text{ нм}$  болған.

Алюминий тотығына және басқа тасымалдағыштарға отырғызылған никел катализаторларында бензолды гидрлеу 373-473К температура аралығында жүргізілген [23,24]. Катализаторлар тасымалдағыштарға никел нитратының ерітіндісімен сіңіріп қыздыру және 723К тотықсыздандыру арқылы дайындалған [23], әрі никелдің тотықсыздану қабілеті тасымалдағыштың табиғатына тәуелді екендігін көрсеткен. Зерттеулер нәтижесінде, [23] авторлары катализаторларды мынадай қатарға орналастырған:  $\text{Ni/SiO}_2$  (91 %) >  $\text{Ni/TiO}_2$  –рутил (58 %) >  $\text{Ni/ZrO}_2$  (57 %) >  $\text{Ni/TiO}_2$  –анатаз (54 %) >  $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (37 %) >>  $\text{Ni/MgO}$  (7 %). Жақшаның ішіндегі мән никелдің тотықсыздану деңгейін көрсетеді. Ең белсенді катализатор  $\text{Ni/SiO}_2$ , ал  $\text{Ni/MgO}$  катализаторында бензолды гидрлеу реакциясы негізінен жүрмейді. [24] жұмысында, 8-9 %  $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  құрамды катализаторында 873 К кезінде алюминий тотығымен  $\text{NiO}$  өзара әрекеттесіп  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  шпинелін түзетіндігі көрсетілген. Алюминий тотығын 1073К алдын ала қыздырғанда оның  $\text{NiO}$  - мен өзара әрекеттесуін төмендетеді. Жүйеге 2% литий енгізгенде,  $\text{Li} - \text{O} - \text{Ni}$  байланысының түзілуі себебінен никелдің  $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  жүйесіндегі тотықсыздануын қиындатады. Жүйені бариймен, лантанмен және мыспен модификациялаған кезде, никелдің тотықсыздануын жақсартады әрі оның бетін арттырады. Модификатордың табиғаты қандай болуына қарамастан, никел бетінің артуы оның бензолды гидрлеудегі белсенділігін жоғарылатады [24].

[22] авторлары, 1,7 МПа, 70 – 150°C температура аралығында сұйық фазада бензолды гидрлеу реакциясында  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  катализаторының ішкі бөлшектерінің масса тасымалдау жағдайын зерттеген. Эффе́ктивтілік факторы 0,19 – 0,35 аралығында болып, ол ішкі диффузиямен ғана шектелетіндігін көрсетеді. Газ фазасында [26]  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  стационарлы катализаторында бензолды гидрлеу бензол буымен сутектің қоспасын екі реакция зонасынан өткізу арқылы жүргізіледі. Бірінші зонаның кіре берістегі қысымы  $0,8 - 0,9 \text{ м}^3/\text{кг}$ , ал екінші зонада  $9 - 2,5 \text{ м}^3/\text{кг}$ , температура аралығы 150 – 250°C және қысым 0,3 МПа дейін. Авторлар бензол буымен сутектің әртүрлі қатынасында бензолды гидрлеу туралы талқылаған, сондай-ақ, реактордың үздіксіз жұмыс істеуінің технологиялық схемасын көрсеткен.

[25,27-31] авторлары никел бөлшектерінің наноөлшемдерінің катализаторға әсері [25], жүйенің модифицирлену мүмкіндігі [27], шпинел түзілуінің никел тасымалдағышына әсері [28] туралы анықтамалар берген. [29] жұмыста золь-гель және құрғақ сіңіру әдістері арқылы дайындалған катализаторлардың қасиеттері салыстырылған.  $\text{NiO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  жүйесін 573 –тен 873 К –ге дейін

алдын ала қыздырғанда катализатордың меншікті беттік ауданы төмендеген, бірақ бұл кезде бензолды гидрлеу белсенділігі жоғарылап, тиофеннен улануға тұрақтылығы артқан [30]. [31] авторлары никел хлориді ерітіндісімен сіңіріп калийдің боргидридiмен тотықсыздандырған соң екі сатылы кептіру арқылы сұйық фазада бензолды гидрлеудің белсенді катализаторын алуға болатынын көрсеткен. [32,33] жұмыстарында, алюминий тотығына никелдің ацетилацетонаты ерітіндісімен сіңіру арқылы дайындалған катализаторлар сипатталған, никелдің металдық фазасының дисперстігі қатарлы ерекшеліктеріне тоқталған.

Никелге қолданылған тасымалдағыштарға байланысты жасалған жұмыстардың саны жағынан алюминий тотығынан кейін кремний тотығын және оның әртүрлі модификациясын айтуға болады [34–45]. Тасымалдағыштардың бұл тобына силикагелдер, кремнеземдер, кизельгур және басқа аморфты алюмосиликаттар жатады. [34–36] жұмыстарда катализатор дайындаудың золь-гель әдісімен никелді отырғызудың әртүрлі жолдары [36], никел комплекстерін силикагелге отырғызу [35] туралы айтылған. [34] авторлары никел ацетатын отырғызып гидразинмен тотықсыздандыру арқылы дайындалған катализаторлардың белсенділігі газ фазасында бензолды гидрлеуде әдеттегі дәстүрлі катализаторлармен салыстырғанда жоғары екендігін көрсеткен. Мұны [34] авторлары сутектің металдық никел фазасынан  $\text{SiO}_2$  және  $\text{NiO}$  фазасына спилловері арқылы түсіндіреді. [37] авторлары ағынды режимде бензолды гидрлегенде  $\text{Ni}$ /кизельгур катализаторының тиофенмен улану мүмкіндігін көрсеткен. Тиофеннің катализаторды уландыруға қабілетті бастапқы концентрация шегін анықтаған, процестің динамикасын жақсартатын қорғаушы қабатты орнатуды ұсынған. Күкіртті сутек және тиофен мен уланудың алдын алу үшін [43] авторлары кремний тотығына легирлеуші қоспа ретінде 1мас. % литий, натрий немесе калий тотығын қосуды ұсынады. [38] жұмысында  $\text{Ni/SiO}_2$  катализаторында бензол, толуол және о-ксилолды гидрлеудің кинетикалық параметрлері және шынайы активтену энергиясы анықталған.

[39 – 42] жұмыстарында, катализаторды дайындау әдісінің никелдің дисперстігіне және оның бензолды гидрлеудегі каталитикалық белсенділігіне әсері зерттелген. Атап айтатын болсақ, [39] жұмыста, кремний тотығын  $850^\circ\text{C}$  дейін қыздырып никел нитратын суда, ацетонда немесе этанолда сіңіргенде никелдің каталитикалық белсенділігі мен дисперстігі артатындығын көрсеткен.  $\text{SiO}_2$  бетіндегі гидроксил тобы никелдің тотықсызданған кездегі дисперстігіне әсер етеді, гидроксил тобының концентрациясы қанша жоғары болса никелдің дисперстігі сонша төмен болады [39]. Ацетонда никелдің су және спирттегімен салыстырғанда жоғары дисперсті катализаторын дайындауға болады. Золь-гель әдісімен асқын (сверх) критикалық концентрациялы  $\text{CO}_2$  қолданып соңынан кептіру арқылы  $\text{Ni/SiO}_2$  катализаторын дайындағанда тотықсызданған никел жоғары дисперстігімен және тегіс таралуымен ерекшеленеді [40]. Осылайша алынған никел катализаторлары бензолды гидрлеу реакциясында сіңіру әдісімен дайындалған катализаторлармен салыстырғанда жоғары белсенділік көрсеткен [40].

[41] жұмыста, дымқыл силикагелмен ерітінді алмастыру арқылы дайындалған Ni/SiO<sub>2</sub> катализаторының құрылысы мен каталитикалық қасиеттері таныстырылған. Никелдің нитрат ерітіндісімен сіңіру кезінде лимон қышқылы қосылса, [41] мәліметтері бойынша, никел бөлшектерінің кептірілу және қыздырылу сатыларындағы жалпы санына кедергілік жасап, кремний тотығының матрицасында NiO тегіс таралуына әкеледі де бензолды гидрлеуде жоғары белсенділікке ие катализатор алуға болады. Катализаторды SiO<sub>2</sub> золынан NH<sub>4</sub>OH көмегімен тұндыру арқылы дайындаған кезде, кальций және барий иондарын қосқанда, [42] мәліметтері бойынша, меншікті беттік ауданын 255 -дан 100-155 м<sup>2</sup>/г дейін азайтып, никелдің екінші координаталық шеңберіне кальций және барий қатысқан жаңа кристалдық фаза қалыптастырады. Қалыптасқан фаза металдық никелге қарағанда сутекті күштірек адсорбциялайды да, бензолды гидрлеуде жоғары белсенділік көрсетеді.

[44,45] жұмыстарында SiO<sub>2</sub> – TiO<sub>2</sub> араласпа тасымалдағыштары туралы жазылған. Бензолды гидрлеу реакциясында катализатордың белсенділігі Si/Ti қатынасына тәуелді болады, оңтайлы қатынаста катализатордың жоғары белсенділігіне және улануға тұрақтылығына қол жеткізуге болады. Титанның тетраизопророксидін термиялық ыдырату арқылы алынған Ni/TiO<sub>2</sub> катализаторы, [44] зерттеуінше, бензолды гидрлеуде жақсы белсенділік көрсеткен.

Никелге тасымалдағыштар ретінде көмір тасымалдағыштары да қолданылған [46-48], активтендірілген көмірге отырғызылған никел [47] бензолды гидрлеуде белсенді катализатор болып табылады. Аталмыш катализаторының белсенділігі, [46] мәліметтері бойынша, көмірді алдын ала сутек атмосферасында 900°C қыздырғанда, термоөңдеу нәтижесінде гетеро атомдардан тазалануы себебінен жоғарылайды делінген. [48] жұмыста карбонизделген өрік сүйегін тасымалдағыш ретінде қолданудың мүмкіндігі көрсетілген.

Никел катализаторларына тасымалдағыш ретінде әртүрлі цеолиттерді де қолдануға болады [49 - 58]. [49] жұмыста, HY цеолитіне отырғызу арқылы алынған никельмолибденді катализатор бензолды гидрлеуде жоғары белсенділік көрсеткен. Катализаторлардың белсенділігі цеолиттің модулына тәуелді болады, Si/Al = 17 цеолитінің құрамында модул 3 -пен салыстырғанда молибденді бөлшектер көбірек болады. [50 - 54] жұмыстарда тасымалдағыш ретінде молекулярлық елеуіш MCM-41, сондай-ақ қышқылдық формадағы ZSM-5 цеолиті қолданылған. Молекулярлық елеуішті никелдің қатысында және қатысынсыз синтездеген кезде, [50] жұмыстың көрсетуінше, матрица агенті 550°C дейін қыздырғанда өнімді түрде жойылады. Мезопорлы молекулярлық елеуіш никелдің қатысынсыз каталитикалық белсенділік көрсетпейді, никел қатысқанда бензолды 100 % -ке жақын талғампаздық пен циклогексанға дейін гидрлейді [50]. Бензолды гидрлегенде MCM-41 мезопорлы молекулярлық елеуішке отырғызылған никел [52], сондай-ақ аталмыш тасымалдағышқа отырғызылған никел-бор құймасы да [51] жақсы каталитикалық белсенділік көрсетеді. [51] жұмыста, катализаторды этанол

ерітіндісінде адсорбцияланған никелхлоридін боргидридмен тотықсыздандырып дайындаған кезде, MCM-41 бетінде никелдің металдық фазасы және аморфты никел бориды болатындығы анықталған. Бұл катализаторды осындай әдіспен дайындалған Ni-B/SiO<sub>2</sub> мен салыстырған. Нәтижесінде, соңғы катализатордың (Ni-B/SiO<sub>2</sub>) бензолды гидрлеу реакциясындағы белсенділігі жоғарырақ болған, [51] авторлары мұның себебін никел боридінің никел тотығына қарағанда оңайырақ тотықсыздануымен түсіндіреді.

Цеолиттің ZSM-5 қышқылдық формасына отырғызылған никелдің белсенділігі, [53] мәліметтері бойынша, цеолиттің натрийлі формасына (Ni/Na-ZSM-5) отырғызылған никелмен салыстырғанда 4 есеге жоғары. Ni/Na-ZSM-5 катализаторында бензол циклогексенге дейін талғампаз гидрленеді, ал Ni/H-ZSM-5 катализаторы органикалық қосылыстарды изомердеуде жоғары белсенділік көрсетеді, никелді басқа тасымалдағыштарға отырғызғанда мұндай белсенділік байқалмаған [53]. [54] авторлары да никелді MCM-41 молекулярлық елеушіне отырғызып бензолды гидрлеудің белсенді катализаторларын алу туралы зерттеулерін ұсынған.

[55 - 58] жұмыстары никелді сепиолитке отырғызып жасалған зерттеулер туралы болып отыр. Сепиолит немесе теңіз көбігі – жалпы молекулалық формуласы Mg<sub>4</sub>(Si<sub>6</sub>O<sub>15</sub>)(OH)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O болған магнийдің күрделі силикаты, оны тұз қышқылымен өңдегенде беті ұлғайып 250 м<sup>2</sup>/г жетеді. [56] авторлары никелдің мөлшері әртүрлі болған Ni/сепиолит құрамындағы сутектің күйін термодесорбция әдісімен зерттеген. Ni/сепиолит катализаторында бензолды гидрлеу белсенділігін [57] авторлары катализатордың құрылысымен байланыстырып талқылаған. [55] жұмыста, бензолды Ni/сепиолит катализаторында гидрлегенде циклогексен түзілуінің мүмкіндігін көрсеткен. [58] авторлары көмірқышқыл газын метандау және бензолды гидрлеу реакциялары арқылы Ni/сепиолит катализаторын La, Sm, Mo, Mg, және бинарлы Mo-Sm, Mo-La қоспаларымен модификациялаған кездегі қасиеттерін зерттеген. Катализаторлар РЭС, ТПД әдістерімен сондай-ақ, СО және Н<sub>2</sub> адсорбциясы арқылы сипатталған. Мұндай катализаторлар жоғары меншікті беттік ауданға және күкірттен улануға тұрақтылыққа ие екендігін көрсеткен [58].

Никел катализаторларында бензолды гидрлеу туралы мәліметтердің салмақты үлесін әртүрлі құйма катализаторлары иелейді [59 - 89]. Никел катализаторларының ішіндегі ең қарапайымы Ni-Al құймасынан алюминийді сілтілеу арқылы алынған скелетті никел [1]. Бұдан тыс, никел бормен [59-65], фосформен [66] немесе құма құрамынан оңай кетіруге болатын басқа металдармен балқыма түзеді.

Аморфты никел-бор құймасына аз мөлшердегі кобальт қосқанда [59] оның бензолды гидрлеу қабілетін төмендетеді, кобальттың мөлшерін 50 % дейін арттырғанда белсенділігі жоғарылайды, жалғасты 50 % -тен жоғары мөлшерде арттырғанда, керісінше, бензолды гидрлеу белсенділігі төмендейді. [59] авторлары аталмыш құйма катализаторының құрамындағы кобальттың катализатор қасиетіне әсерін зерттеген. [60] жұмыста, никелді натрийдің

боргидридімен тотықсыздандыру арқылы ультрадисперсті жүйе алудың мүмкіндігін жазады. [61] жұмыста, аморфты никел-бор құймасын көміртек нанотүтікшелеріне отырғызу туралы сөз болады. Никел-бор құймасын сепиолитке отырғызған кезде [62], катализатордың бензолды гидрлеу белсенділігі артады, сондай-ақ күкірттің әсеріне төзімділігі де жоғарылайды. Никел-бор құймасына жеңіл сирекжер металдарын қосқанда [63] оның каталитикалық белсенділігі жоғарылап күкірттен улануға тұрақтылығы артады. [63] авторлары құймамен сирекжер металдарының арасындағы өзара әсер есебінен никелдің тотыққан күйін тотықсыздандыруды жеңілдететіндігін, сол арқылы адсорбцияланған центрлердің артуына әкелетіндігін, сонымен бір уақытта, адсорбциялық байланыстың беріктігін төмендететіндігін жорамалдайды. Күйдірген кезде кристалдану – катализаторлардың ультрадисперстілігін және каталитикалық қасиеттерін өзгертеді [64]. [65] авторлары ұсатылған никел және бор аморфты құймасының гидрлеу кинетикалық параметрлерін анықтаған. Никель – бор және никель – фосфор құйма катализаторларын алу кезінде де осыған ұқсас нәтижеге қол жеткізілген [66]. Көміртектің нанотүтікшелеріне отырғызылған NiB аморфты құймасының термотұрақтылығы туралы [67] жұмыста талқыланған. [68] авторлары NiB/SiO<sub>2</sub> аморфты катализаторы ауада тотығуға тұрақты екендігін, тіпті 400°C –та ауада жаққанда да катализатор тотықпайтындығын әрі бензолды гидрлеу белсенділігі сақталатындығын көрсетеді. [69] авторлары көмірдің нанотүтікшелеріне (КНТ) отырғызылған никел-бор катализаторларын жәй алюминий тотығына отырғызылған түрімен салыстыру арқылы, аморфты NiB/КНТ катализаторы бензолды гидрлеуде тіпті де белсенді катализатор деген қорытындыға келген. [70] мәліметтеріне сүйенсек, никел-фосфордың аморфты құймасынан алынған катализатор бензолды гидрлеу реакциясында жоғары белсенділікке ие, әрі оның жұмыс істеу мерзімінің ұзақтығына байланысты өндірісте қолдануға ұсынуға болады. [71] жұмыс бензолды гидрлеу реакциясы кезіндегі әртүрлі тасымалдағыштарға (алюминий тотығы, сепиолит, бентонит) отырғызылған аморфты құйма NiB катализаторы туралы болған.

[73-75,78,79] жұмыстарында никел негізіндегі биметалды катализаторларды қолданылу арқылы алынған мәліметтер берілген. Катализатордың құрамына мыс қосқанда, [73] мәліметі бойынша, бензолды гидрлегенде, циклогексанның шығымын арттырады. Катализаторға технецийді қосқанда [72] бетте технеций - никелдің қатты ерітіндісі пайда болуына байланысты катализатордың белсенділігін жоғарылатады. Скелетті никел катализаторының құрамына иридийді қосқанда [74], катализатор жұмысының тұрақтылығының артуына әкеледі. [74] жұмыста, катализаторды дайындау, автоклавта гидрлеу реакциясын жүргізу әдістемелері, температурасы және сутектің қысымы туралы айтылған, бензолды гидрлегенде циклогексанның шығымы 100 % жеткен. [75, 76] авторлары Ni-Al құймасының құрамына цирконийді қосу туралы мәлімет береді. Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> құрамына цирконийдің фосфатын қосқанда, никелдің тотықсыздануын тудырады, РФЭС зерттеуіне

негізделгенде, бір бөлім никел ион күйінде қалып қояды. Сонымен бұл катализаторлар бензолды гидрлеу реакциясында тіпті де белсенді болған.

[76] авторлары құйма катализаторлар сериясының циркониймен және молибденмен магниттік қасиеттерін зерттеген. Құрамында ферромагнитті фазаның болуынан уақытқа байланысты параболдық қасиет көрсететіндігін анықтаған әрі каталитикалық белсенділігін бағалаған. [78] жұмыста, құрамына темір қосып скелетті катализатор алу туралы мәліметтер берілген. Никел-фосфор аморфты құймасына аз мөлшерде церий қосылса, бензолды гидрлеудегі термотұрақтылығы мен белсенділігі артады [79]. [80] жұмыста, механикалық балқыту әдісімен алынған скелетті никелдің физика-химиялық және каталитикалық қасиеттері талқыланған.

[81-85] жұмыстары скелетті никел катализаторларын зерттеуге бағытталған. Скелетті никелді ферромарганецпен модифицирлеп [81], гидрогенизация жүргізудің оңтайлы жағдайы анықталған. Скелетті никелді ферросилициймен модификациялаған кезде [82], құйманың құрылысында сандық және сапалық өзгерістер туындайды. Қоспалардың әсерінен жаңа фаза және эвтектиктер пайда болып, меншікті беттік ауданды  $138,4 \text{ м}^2/\text{г}$  дейін арттырады, сондай-ақ, кеуектердің өнімді радиусын 38 есеге дейін өсіреді. Осы өзгерістердің барлығы бензолды гидрлеудегі белсенділікті жоғарылатады [82]. Ферросилициймен және ферромолибденмен модифицирленген никелмен бензолды гидрлегенде, [83] мәліметтері бойынша,  $160^\circ\text{C}$  және сутектің 4 МПа қысымында реакция жүреді. [85] жұмыста ферромолибденмен модифицирленген никелде бензолды гидрлеудің математикалық моделін құру жөнінде мәліметтер бар. [84] авторлары катализаторлардың күкіртпен улануының қатарласа жүру мүмкіндігін айтады. [86] жұмыс, никелдің сутекті сақтауға қабілетті басқа метал қоспаларымен алынған құймасында бензолды гидрлеу туралы, кинетикалық параметрлері мен реакция жүруінің температура аралығы туралы мәліметтер береді.

Никел катализаторларын фторлы магниймен өндегенде, [87] жұмысының көрсетуінше, құйманың беті фторлы магнийдің торкөзді құрылысқа ие қабатынан құралған, ал келесі беткі қабаты никелмен байытылған. Құйманы  $\text{NH}_4\text{F}$  ерітіндісімен фторлау арқылы, бензолды гидрлеу реакциясында, сутекті адсорбциялау қабілетін және каталитикалық белсенділігін жоғарылатуға болады.

Бензолды құрамында сутек бар  $\text{Zr} - \text{Ni} - \text{Mo} - \text{H}$  құймамен сутек ағысында гидрлегенде, [88] мәліметтері бойынша, бетте стационарлы жағдай қалыптасқан кезде, катализатордың «өңделуі» жүз береді. [88] авторлары, гидридті фазада сутектің қатысуымен судың синтезделуі және құманың тотығып ыдырау реакциялары арасында бәсекелестік болу мүмкіндігін жорамалдайды. [89] жұмыс, никел катализаторларының стационарлы қабатында бензолды гидрлеудің тәжірибелік нәтижелерін процестің математикалық моделімен салыстырыу арқылы қол жеткізген мәліметтерін ұсынады. Реактордың жұмысы 4 аспектен құралған: реактор жұмысының бастапқы сатысы; стационарлы режимі; бір стационарлы бөліктен екіншісіне ауысуы; реакторға енген бензол концентрациясының өзгерісіне реактор



жұмысының параметрлерінің сезімталдығы. [90] авторлары бензолды гидрогендеу реакторын 0,1 ден 20 дейін теоретикалық тарелкалары бар дистилляциялық бағанамен біріктірген, гидррогендеу 300°C және сутектің 25 МПа қысымында жүреді, субстратты беру жылдамдығы 0,5 ~ 60 сағ.<sup>-1</sup> дейін. [91] жұмысында NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторының қатысында, Лэнгмюр-Хиншельвуд механизмі негізінде ароматты қосылыстарды гидрлеудің моделі ұсынылған, әрі температура мен қысымға тәуелділігі қарастырылған.

[92] авторлары мотор отындарын сутекпен байыту үшін модифицирленген никел катализаторларымен ароматты қосылыстарды гидрогендеуді ұсынады. Модификатор және қоспа ретінде 0,03 % палладийді қолдануға болады. [93] жұмысында никел катализаторларының күкірттен улануға сезімталдығын төмендету үшін оны күкіртпен промотрлеуді ұсынады. [94] зерттеушілері бензолды гидрлеудің никел катализаторларын золь-гель технологиясымен алған. [95] авторлары алкилбензолдарды жартылай үздіксіз сипатты реакторда сұйық фазада гидрлеуді қарастырған. [96] жұмыста, Pt/H-MOR катализаторының күкіртке төзімділігіне кобальт және никелдің әсерін зерттеген. Бензолды гидрлеу және көмір қышқыл газын метандау реакцияларында, никелге самария қоспасын қосса [97], оның каталитикалық белсенділігі өзгереді. [98] жұмыста, Ni – W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> гидрокүкіртсіздендіру катализаторының өндірістік жылдық айналымда қолданылуы және онымен ароматты қосылыстарды гидрлеу мүмкіндігі қаралған. [99] авторлары стационарсыз жағдайда Ni, Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> сульфидтелген катализаторымен бензолды гидрлеу реакциясын зерттеген әрі реакция механизмі мен катализатордың белсенділік центрінің табиғатын талқылаған.

[100] авторлары кизельгурға отырғызылған никел катализаторының жылжымайтын қабатында бензолды гидрлеу процесінің динамикасы туралы мәліметтер береді. Катализатор тиофеннен улануға ұшырайтыны анықтаған әрі бензолдың үздіксіз конверсиясын қамтамасыз ету үшін реакция температурасын көтеріп отырған. [100] жұмыстан алынған тәжірибе нәтижелері барлық жоғарылатылған температура жағдайында стационарсыз процестің моделіне сәйкес келеді. [101] жұмыста, Co-Mo-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> гидрокүкіртсіздендіру катализаторында крекинг бензиндерін гидрлеп әрі бензиннің құрамындағы күкіртпен азоттың мөлшерін  $0,5 \times 10^{-6}$  дейін азайту туралы мәліметтер берілген. Бензолды гидрлеу үшін [102] авторлары никелхромды катализатор қолданған. [103] авторлары бензолды және толуолды гидрлеуге құрамында кобальт пен хром бар жәй және араласпа гетерополивольфраматтармен модифицирленген алюминий тотығына отырғызылған никел катализаторын қолданған. Бұл катализаторлардың белсенділігі дәстүрлі никел катализаторларынан жоғары болған. 12 қатардағы гетерополивольфраматтың (ГПВ) концентрациясының артуымен белсенділік максимумнан өтеді, сондықтан белсенді катализатор алу үшін лайықты қатынастағы Ni/ГПВ мөлшерін тәжірибе арқылы таңдап алу қажет. Ағынды жүйеде катализатордың жылжымайтын қабатында [104] авторлары, стационарлы және стационарсыз жағдайда, бензолды гидрлеудің кинетикасын зерттеген, сондай-ақ, реакцияның шектеуші сатысы никел атомдарына

қайтымсыз адсорбцияланған сутек молекуласы мен бензол молекуласы арасындағы өзара әсер деген тұжырымға келген, әрі процестің кинетикалық параметрлерін анықтаған [104].

Темкин М.И. әріптестерімен бірлікте бензолды және басқа ароматты қосылыстарды гидрлеудің кинетикасын зерттеген [105-108]. Ni/C [105, 106] катализаторында бензолды гидрлеудің кинетикасын оның гексанмен қоспасында зерттеген. Процестің жеке сатылары анықталып, жеке сатылардың кинетикалық теңдеулері негізінде реакцияның жалпы кинетикалық теңдеуі келтіріліп шығарылған. Есептеліп алынған мәліметтер тәжірибелік мәліметтермен салыстырылып, бензолдың активтену механизмі жорамалданып, кинетикалық параметрлері арқылы катализатор табиғатының және реакция жүру ортасының әсері зерттелген. Бензолды гидрлеу реакциясы 150 – 210°C және сутектің 0,275 – 5,32 МПа қысымында жүргізілген, бензолдың гидрлену механизмінде циклогексадиен түзілместен циклогексен түзілуінің мүмкіндігін көрсеткен [105]. [107] жұмыста кинетикалық параметрлері арқылы еріткіштің әсерін талқылаған. Осындай зерттеулер никель-хром катализаторында да жүргізілген [107]. [108] жұмыста бензолды гидрлеудің кинетикасы мен механизмі Ленгмюр изотермасы негізінде қарастырылып реакцияның механизмі мен кинетикасының моделі ұсынылған. [109, 110] жұмыстарда гомогенді катализаторларда бензолды гидрлеудің кинетикасы зерттелген. [111] жұмыста, есептеу әдісі арқылы бензолды гидрленде никелдің 111 қырларында циклогексадиен түзілу мүмкіндігін көрсетіп, ауыспалы күйдегі молекулалардың құрылыстық және электрондық қасиеттеріне талдау жасалған.

Никел катализаторларымен бензолды гидрлеу туралы әдебиеттерге талдау жасау арқылы мынадай қорытындыға келуге болады. Никел катализаторлары платина тобындағы металдармен салыстырғанда біршама арзандығымен ерекшеленеді. Катализаторларды өндірісте қолдануда бұл фактор кейде шешуші рол атқарады. Бірақ бензолды және оның гомологтарын никел катализаторларында гидрлеу біршама жоғары температурада жүреді (120°C - тан жоғары) әрі онымен жүйедегі бензол іздерін түбегейлі кетіру мүмкін емес. Риформинг бензиннің құрамындағы қалдық бензолды гидрлеу үшін бензолдың қалдықтарын немесе іздерін сандық тұрғыдан гидрлеу қажет. Демек, басқа ароматты қосылыстардың құрамынан бензолдың өзін ғана талғампаз гидрлейтін катализаторлар қажет.

### 1.2.2 Платина катализаторлары

Тасымалдағыштарға отырғызылған платина катализаторлары өндірісте кең қолданыс тапқан, олардың басым бөлігі риформинг катализаторларына жатады. [113-169] жұмыстар платина катализаторларында бензолды және басқа да ароматты қосылыстарды гидрлеуге арналған, бұлардың ішіндегі үлкен бір тобы алюминий тотығын тасымалдағыш ретінде қолданған [115-130]. Сондай-ақ, тасымалдағыш ретінде кремний тотығы [131-136], әртүрлі активтендірілген көмірлер [137-142], цеолиттер [143-149], титан тотығы және басқа да тасымалдағыштар қолданылуы мүмкін [149-168]. Белсенділікті жоғарылату

және платинаның жұмсалыу мөлшерін азайту үшін әртүрлі тасымалдағыштарға отырғызылған биметалды катализаторлар да [118, 122] қолданылады.

Бензолды және басқа ароматты қосылыстарды гидрлеу [112] жұмыста  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  және ультратұрақты балшық (глина)  $\gamma$  тасымалдағышына отырғызылған платина-палладий катализаторында жүргізілген, нәтижесінде белсенділігімен танымалы өндірістік катализатор алынған. [113] жұмысында, уландыру (травление) және анодты тотықтыру әдісімен алынған алюминий тотығына отырғызылған платина катализаторын алу және бензолды үздіксіз режимде гидрлеу мәселесі, реактордың құрылымы, энергияның жұмсалыуы және басқа да катализаторлардың өндірістік қолданылысымен байланысты мәселелер қарастырылған. [114] авторлары отырғызылған платина катализаторларымен бензолды және толуолды 317 – 572 К температура аралығында гидрлеген кездегі беттегі реакцияның 16 түрлі моделін қарастырған, процестің шектеуші сатысының табиғатын және спилловер эффектісін талқылаған, сондай-ақ әртүрлі ароматты қосылыстарды гидрлеу туралы анықтамалар ұсынады. [115] жұмыста  $\text{Al}_2\text{O}_3$  тасымалдағышына платина қосылысының сулы ерітіндісімен сіңіріп термиялық тұрақтандыру арқылы бензолды гидрлеудің платина катализаторын дайындап, катализаторды жақсарту және процесті қарапайымдастырудың жолдарын ұсынған. [116] авторлары  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  катализаторында бензолды гидрлеу барысында, платинаның металдық және оң зарядталған формасын зерттеген, әрі суды алдын ала адсорбциялағанда кинетикалық қисықты өзгертпейтіндігін, бірақ, металдық платинаның меншікті белсенділігінің өсуіне байланысты реакция жылдамдығының артуына әкелетіндігін көрсеткен. [117] жұмыста жәй және қос иондар шоғырымен шаңдату әдісі арқылы дайындалған  $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  катализаторының белсенділігі 50 – 150°C аралығында және атмосфералық қысымда, сутек/ бензол = 15 қатынасында бензолды гидрлеудің моделдік реакциясында бағаланған. ЭСХА әдісімен зерттеуге негізделіп мыналарға көз жеткізген: үлгіні тікелей жарылысқа ұшыратпастан шаңдату нәтижесінде беттің әлсіз тотығуы пайда болады да жоғары белсенділік көрсетеді, тікелей жарылысқа ұшыратқанда, төмен белсенділік көрсетеді; шаңдатылған катализаторлардың белсенділігі барлық жағдайларда сіңіру әдісімен алынған катализаторлардан жоғары болады. [119] авторлары  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  -дан жасалған мембранаға отырғызылған платина катализаторын – платина атомдарын алюминий тотығымен жабылған мембрана бетіне мезитилеңде сольваттау арқылы дайындаған. Сондай-ақ жәй платина катализаторларымен салыстырғанда бензолды гидрлеу реакциясында белсенділігі 60 % [119] жоғары болған.

[120] авторлары, бензол, толуол және ксилолды  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  катализаторымен гидрлегенде, катализаторға қатты қышқылдарды (US-SSY, HAI MCM-41 цеолиттерін) немесе ұнтақ яғни түйіршік түріндегі  $\text{WO}_3$  қосқанда конверсиясы күрт артатындығын анықтаған.  $\text{SiO}_2$  және  $\text{MgO}$  қолданылғанда мұндай эффект жүз бермейтіндігін байқаған, сұйылтқыштар қосылғанда платинаның белсенділігінің артуының механизмін талқылаған [120].  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  катализаторында бензолды гидрлеу [121] жұмысында да зерттелген.

[118, 122] жұмыстарында биметалды платиналы катализаторлар жасау қарастырылған. Платина-хром катализаторы [118] жұмыста хромның әртүрлі қосылыстарын отырғызу арқылы дайындалған әрі хром ионымен промотирлеу катализатордың гидрлеу белсенділігін төмендететіндігін, бірақ тұрақтылығы мен селективтілігін арттыратындығын көрсеткен. [118] авторлары бұл құбылысты, тасымалдағыштың қышқылдығының төмендеуіне әкелетін платинаның электрондық тығыздығының артуымен түсіндіреді. Мыс қосылғанда да, [122] мәліметтері бойынша,  $Pt/Al_2O_3$  катализаторының каталитикалық қасиеттерін өзгертеді, яғни мыспен модификациялағанда, геометриялық және электрондық факторларының өзгерісі себебінен, катализатордың бензолды гидрлеудегі белсенділігіне әсер етеді.

[123] жұмыста тасымалдағыш ретінде қатты электролиттерді қолдану туралы мәліметтер берілген, атап айтқанда, бензолды гидрлеу реакциясына  $Pt/V(Na)Al_2O_3$  катализаторын электрохимиялық модифицирлеу арқылы қолданған.  $Pt/V(Na)Al_2O_3$  катализаторының қатты электролиттен тұратын тасымалдағышының құрамындағы натрий иондары бетті азғантай мөлшерде жапқан күнде де гидрлеу процесін тежейді, сондықтан платина бетінің аз бөлігі ғана бензолды гидрлеу реакциясында белсенді болып табылады. [124] авторлары  $Pt-Pd/V_2O_3 - Al_2O_3$  катализаторының белсенділігімұнай фракцияларының құрамындағы ароматты қосылыстарды гидрлеуде  $Pt-Pd/Al_2O_3$  катализаторымен салыстырғанда недәуір жоғары екендігін көрсеткен.

$Pt/Al_2O_3$  катализаторына иридий қоспасын қосқанда [125] гидрлеу процесінде белсенділіктің және тұрақтылықтың монометалды катализаторлармен салыстырғанда артатындығы анықталған.  $MoO_3$  түріндегі қышқылдық қоспасын қосқанда да гидрлеу белсенділігі жоғарылайды. [125] авторлары  $IrPt/MoO_x-Al_2O_3$ ,  $IrPt/Al_2O_3$ ,  $Pt/Al_2O_3$  катализаторларын бензолды гидрлеу реакциясында салыстырып талдау жасаған, сөйтіп, реакция жүруінің мүмкін болған схемасын талқылаған. [126] жұмыс  $Pt/Al_2O_3$  катализаторына кобальт немесе никел қоспаларын қосқанда, бензолды гидрлеу белсенділігінедәуір артатындығын, сондай-ақ, никел және монометалды катализаторлармен салыстырғанда кобальт қосылғанда тіпті де белсендірек екендігінен мәлімет береді.  $Pt/Al_2O_3$  катализаторына иридий және рений қоспалары қосылғанда, [129] мәліметтеріне негізделсек, оның бензолды гидрлеу белсенділігі жоғарылайды, сондай-ақ, хлорлау немесе фторлау арқылы да катализатордың белсенділігін арттыруға болады, алкил ароматты қосылыстарды тіпті де жақсы гидрлейді.

[127] патентінде, құрамында 90 % сульфаттанған  $ZrO_2$ , 0,36 % Pt және ~10 %  $Al_2O_3$  бар гидрлеу катализаторын алу туралы мәлімет берілген, процесс стационарлы катализаторда жүреді. Реакция аумағына құрамында 5 % дейін бензол бар бензин фракциясы берілгенде, гидрленумен бір уақытта изомерлену және риформингнің түрліше өзгеріс процестері жүреді. [128] авторлары платина катализаторларын дайындауға  $Pt/SiO_2$ ,  $Pt/\eta-Al_2O_3$ ,  $Pt/SiO_2-Al_2O_3$ ,  $Pt/TiO_2$  және платина ұнтағы қатарлы тасымалдағыштарды қолдану туралы мәліметтер береді. Сөйтіп, бензолды гидрлеу реакциясының кинетикалық

параметрлерін анықтаған, ең белсенділері қышқыл тасымалдағыштарға отырғызылған платина екендігін көрсеткен.

Бензолды гидрлеу және циклогександы дегидрлеу реакцияларында, қалайы қосылған Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторы зерттелген [130], реакцияға түсетін заттың адсорбциялану күші анықталған, сондай-ақ, гидрлену және дегидрленудің кинетикалық моделдері қарастырылған.

[131-136] жұмыстарында, платинаға тасымалдағыш ретінде кремний тотығы және оның әртүрлі модификациялары қолданылған. Тарқатып айтар болсақ, [131] жұмыста платина катализаторын платинаның бейорганикалық полимері – полиалюмосанды SiO<sub>2</sub> тасымалдағышына отырғызып дайындаған. Зерттеулеріне негізделгенде [131], мұндай катализатор бензолды және басқа ароматты қосылыстарды 20°C кезінде 95 – 100 % шығыммен гидрлейді, бұдан сырт, катализатор метанолды осы температурада формальдегидке тотықтырады. Комплекс реакция шарт жағдайында тұрақты әрі ұзақ мерзім жұмыс істей алады. [132] авторлары бензолды және толуолды гидрлеу реакциясында, платинаның кремний және титан тотықтарымен болған күшті және әлсіз өзара әсерін бағалау үшін изотоптар алмасу әдісін қолданған, реакцияның кинетикалық моделін анықтап, ароматты көмірсутектердің гидрлену механизмін талқылаған.

[133] авторлары Pt/SiO<sub>2</sub> катализаторында ароматты қосылыстарды гидрлеу және фуллерен туралы шолу жасаған. Беттегі комплекстерді ИКС әдісімен қарастырған әрі талдау жасаған. [134] жұмыста, алюминий-платиналы катализаторлардың бензолды гидрлеу реакциясындағы қасиеттерін қарастырған. [135] авторлары Pt/SiO<sub>2</sub> катализаторын құрамында 1,1 % және 6,2 % платина бар екі түрлі үлгісінде 140°C және 92 МПа –да бензолды гидрлеген, сондай-ақ, беттегі орта аралық комплекстерді орта аралық қосылыстардың лездік анализі (TAP) әдісімен бағалаған. [133] жұмыста, зертханалық қондырғы таныстырылған әрі бензолды гидрлеу реакциясының математикалық моделі ұсынылып, реакция механизмі талқыланды. [137] жұмыста, Pt-Pd/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторын дизел отынының құрамындағы ароматты қосылыстарды гидрлеуге қолдану туралы мәліметтер берілген, катализаторды сипаттауға EXAFS әдісі қолданылған.

Платинаға жақсы тасымалдағыштар ретінде әртүрлі активтендірілген көмірлерді қолдануға болады [137-142], яғни [138] жұмыста, платинаға тасымалдағыш ретінде органометалдық әдіс (OMCVD) арқылы алынған активтендірілген көмір қолданылған. [138] жұмыста, Pt/C катализаторына тасымалдағыш ретінде көмір ксерогелі қолданылған. Ағаш көміріне отырғызылған катализаторлар бензолды гидрлеу реакциясында сыналған әрі өндірістік жағдаймен салыстырылған. [139] авторлары жәй температурада Pt/C катализаторында сутектің спилловерін тікелей дәлелдеген, көміртеппен сұйылту деңгейінің бензолды гидрлеу реакциясындағы белсенділікке әсерін көрсеткен, Pt/C катализаторында бензолды гидрлеу реакциясының механизмін талқылаған. [140] жұмыста көмірдің көпқабырғалы нанотүтікшелі тасымалдағышына отырғызылған платина-палладий катализаторының ароматты қосылыстарды гидрлеудегі жоғары эффективтілігі туралы мәліметтер

берілген. Физика-химиялық әдістердің жинағымен [141] жұмыста, активтендірілген көмірге отырғызылған платина катализаторының бензолды гидрлеу реакциясындағы белсенділігі зерттелген, алынған катализаторлардың белсенділігіне сіңіру әдісінің әсерін анықтаған. [142] авторлары көмірді 773К - де ауа –азот қоспасында жандырудың тасымалдағыш ретінде қолданылатын активтендірілген көмірдің құрылысына әсерін зерттеген. Барлық зерттелген реакцияларда (бензолды және нитробензолды гидрлеу) ең жоғарғы каталитикалық белсенділік көміртекті 26 % кетіргенде көрінеді, бұл көрсеткіш 42 және 52 % дейін өскенде реакция жылдамдығы төмендейді.

Жұмыстың келесі қатары [143-149] платинаға тасымалдағыш ретінде әртүрлі цеолиттерді және алюмосиликаттарды қолдануға бағытталған. [143] жұмыста, Y цеолитіне отырғызылған платина катализаторының күкіртпен улануы қарастырылған. [144] авторлары цеолит модулының өзгерісінің бензолды гидрлеу реакциясындағы белсенділікке әсерін мұқият зерттеген. Сондай-ақ, ароматты қосылыстарды гидрлеуде цеолиттің каталитикалық белсенділігінің қышқылдық центрлерінің қызметіне тәуелді екендігін көрсеткен. [145] жұмыс мәліметтеріне сүйенсек, торкөзді монолитке отырғызылған платина катализаторында егер платина бөлшектерінің өлшемі 10 ~50 ангстрем аралығында болса, оның белсенділігі бензолды гидрлеу реакциясында тұрақты күйінде қалады. MFI, BEA, FAU цеолиттеріне және аморфты алюмосиликатқа отырғызылған платина газойлды байыту үшін қолданылған [146]. [146] мәлімдеуінше, тасымалдағыштар белсенді катализаторларды жасауда шешуші рол атқарады. [147] жұмыста, молекулалық елеуішке отырғызылған платина  $Rb_{2,1}H_{0,9}PW_{12}O_{40}$  гетерополиқышқылымен модифицирленген, әрі катализаторда өлшемі 0,6 нм болатын біркелкі кеуектер болып ароматты қосылыстарды гидрлеуде жоғары селективтігімен сипатталатындығын көрсеткен. [148] жұмыста, шикі дистилляттың құрамындағы ароматты қосылыстарды молекулалық елеуішке отырғызылған платина катализаторымен гидрлеу туралы талқыланған.

[149] авторлары қышқылдық, натрийлі және цезийлі формадағы фожазитке отырғызылған платина катализаторында бензолды гидрлеген. Цеолиттің сілтілігінің артуына байланысты айналым саны (число оборотов) азаятындығын, активтену энергиясының артатындығын анықтаған. Бұл құбылыс, [149] авторларының көзқарасынша, платинаның электрондық қасиетінің өзгерісімен байланысты, яғни электрондардың цеолиттің тор көздерінен платина бөлшектеріне ауысуынан туындаған. ИКС адсорбцияланған CO әдістерінің көрсетуінше [149], оттектегі Сандерсонның электр терістігімен саналған зарядтың артуына байланысты айналым саны сызықты түрде төмендейтіндігін көрсетеді.

[150] жұмыста, тасымалдағышпен күшті өзара әсер (ТКӨӨ) болған және болмаған жағдайда бензолмен толуолды стационарлы және стационарсыз режимде гидрлеу реакцияларының кинетикасы мен механизмі зерттелген. ТКӨӨ жағдайында, белсенді центрлердің құрылыстары өзгеріп, термодесорбциялық әдіспен анықталғандай, бетте сутектің күшті адсорбцияланған формасы қалыптасатындықтан каталитикалық белсенділіктің

төмендеуі байқалған. [151] көзқарасы бойынша, ТКӨЭ эффектiнiң әрекеттесу қабiлеттiлiгiне әсерi адсорбцияналу сатысына қарағанда әлдеқайда жоғары. [152] мәлiметтерiне сүйенсек, платинаға күкiрт адсорбцияланғанда, метал электрондарының тығыздығының төмендеуiне әкеледi, ал көмiрленгенде керiсiнше әсер көрсетедi. [153] жұмыста, бензолды гидрогендеу жоғары қысымда жалпы жиiлiктiң тербелмелi спектроскопиясы және туннелдi сканерлеу микроскопиясы әдiстерiмен зерттелген.

[154] жұмыста, бензолды гидрлеу реакциясының механизми және катализатор дайындау әдiстерiнiң әсерi, температуралық өндеу, реакцияны жүргiзу әдiстерi, платина бөлшектерiнiң өлшемдерi бойынша таралуы туралы мәлiметтер берiлген. Реакцияның механизми орта аралық қосылыс түзiлу және отырғызылған металдың электрондық күйi көзқарасымен талқыланған. [155] авторлары платина катализаторына тасымалдағыш ретiнде галий тотықтарын қолдану туралы ой бөлiседi. [156] жұмыста, стационарлы сұйық фазада ароматты қосылыстарды гидрлеуге платинаның бор фторидiмен бiрлестiре қолданылған жаңа катализаторы туралы мәлiметтер берiлген. Бензолды гидрлеу реакциясы бөлме температурасында тез жүредi, нафталиндi гидрлегенде 9 : 1 қатынасындай цис- және транс-декалиндер түзiледi [156]. [157] жұмыста, бензолды гидрогендеу реакциясында платина кластерлерiнiң құрылысы талқыланған.

[158] авторлары платина тобындағы металдар табиғатының сұйық фазада бензолды гидрлеу реакциясының кинетикасына әсерiн зерттеген. [159] жұмыста, платина-цирконийдiң аморфты құймасынан дайындалған катализаторда бензолды гидрлеу туралы мәлiмделген. [160] жұмыста, Pt/WO<sub>x</sub> – ZrO<sub>2</sub> және Pt/ $\beta$ -цеолит (цеолит модулы Si/Al = 12) катализаторларында бензолды гидрлеумен бiр уақытта н- гептанды гидроизомерлеу реакцияларында катализаторлардың белсендi лiгi, селективтiлiгiн сондай-ақ күкiртке төзiмдiлiгi туралы зерттеу нәтижелерi берiлген. Құрамында 25 % бензол бар компоненттер қоспасын 473 – 573К және сутек қысымы 3 МПа жағдайында, жоғарыда аталған катализаторды қолдана отырып гидрлегенде, гидрлену және гидроизомерлену жүредi. Бастапқы қоспа құрамында 20 ppm күкiрт болғанда, цеолит құрамды катализатор жәй араласпа тотықтармен салыстырғанда белсендi лiгiн жақсы сақтайды [160]. [161] жұмыста, алюмосиликаттар мен  $\beta$  цеолитiне отырғызылған платина және палладий катализаторларында ароматты қосылыстарды гидрлеу процесiне шолу жасалған. [162] авторлары натрийдiң боргидридiмен тотықсыздандырылған платина-никел катализаторларында бензолды гидрлеген. [163] жұмыста, тығыздықтың функционалдық теориясы әдiсiмен (бензолды гидрлеу реакциясында Pt(III) Pd(III) интермедиаттарының салыстырмалы есебiн жасаған. [164] авторлары гидроөндеудiң платина және никель-молибден жұбы негiзіндегi сульфидтелген катализаторында ароматты қосылыстарды гидрлеудiң кинетикасына күкiрттi сутек және аммиактың әсерi туралы мәлiметтердi ұсынады.

[165] патентiнде каталитикалық крекинг өнiмiнiң құрамындағы бензолдың мөлшерiн төмендету және сонымен бiр уақытта циклогексан және C<sub>5-7</sub> түзу

тізбекті парафиндерді изомерлеп, метилциклогексан және изопарафиндерді алу мақсатында, 100 – 300°C және 0,35 – 10,5 МПа қысымда затты берудің көлемдік жылдамдығы 0,01 – 5 сағ.<sup>-1</sup> жағдайында қолданылған  $\beta$ -цеолит, мордениттерге отырғызылған платина негізіндегі катализаторлар туралы мәліметтер берілген. [166] авторлары бензолды гидрлеуге платинаның полимерлі комплексін қолданған. Атап айтқанда, платинаның поли-4-винилпиридинмен комплексі бензолды бөлме температурасында және атмосфералық қысымда гидрлейтіндігі анықталған [167], кинетикасы зерттеліп, реакция өнімдерінің құрамы берілген. [168] мәліметтеріне сүйенсек, цеолитке отырғызылған күкіртке төзімді Pt/MOR катализаторында тиофен қатысында бензолды гидрлеу реакциясы қышқылдық центрлерде және аз деңгейде металдың бетінде жүреді. [168] жұмысында Pt/NaH-MOR катализаторында қышқылдық орталықтармен платинаның жалпы атомдарының арасындағы оңтайлы қатынасы анықталған.

Тасымалдағыштарға отырғызылған платина катализаторлары туралы мәліметтерге талдау жасай отырып, мынадай қорытынды шығаруға болады: платина катализаторлары риформинг процесі үшін ерекше орын алады, әсіресе, практикалық қолданыста ешқандай катализатор онымен бәсекеге түсе алмайды. Бұдан тыс, платина катализаторлары бензолды және басқа ароматты қосылыстарды гидрлеуге белсенді катализатор болып табылады. Екінші немесе үшінші компонентпен модифицирлеу белсенділікті жоғарылатады, бірақ басқа ароматты қосылыстардың қатысында бензолды талғампаз гидрлеу туралы мәліметтер жоқтың қасы.

### 1.2.3 Палладий катализаторлары

Әдебиеттерде бензолды палладий катализаторларының қатысында гидрлеу туралы мәліметтер де жиі кездеседі [170-194], олар әртүрлі тасымалдағыштарға, атап айтқанда, алюминий тотығына [170 - 176], кремний тотығына [177 - 181], активтендірілген көмірге [182 - 187], цеолиттерге [187 - 190] және басқа да тасымалдағыштарға [191 - 193] отырғызылған түрінде қолданылады.

[170] жұмыста әртүрлі тасымалдағыштарға (алюминий тотығына, кремний тотығына, силикагелге, активтендірілген көмірге) отырғызылған палладий катализаторын сутек ағысында тотықсыздандырудан бұрын ауа атмосферасында термиялық өңдеуден өткізуді ұсынады. [169] мәліметтеріне сүйенсек, 1 % Pd/SiO<sub>2</sub> катализаторын 150 – 230°C, 3 сағат термиялық өңдеуден өткізген соң оның белсенділігі 8 есе артады, мұның себебіне авторлар түсініктеме бермеген. [171] авторлары  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> және MgO тасымалдағыштарына отырғызылған палладий катализаторларының қатарын өткергіш электрондық микроскопия (ПЭМ), рентгендік дифракция, РЭС және сутектің хемосорбциясы арқылы зерттеген. Сондай-ақ, әдеттегі сіңіру әдісімен дайындалған катализаторлармен салыстырғанда, палладий буының төмен температуралық конденсациясы арқылы дайындалған катализаторда палладий бөлшектерінің өлшемдері ұсақ болып әрі тегіс таралатынын, жақсы тотықсызданатынын көрсеткен. Бұл катализаторлардың бензолды гидрлеудегі белсенділігіде сіңіру әдісімен дайындалғандарынан жоғары делінген.



[172] авторлары алюминий тотығы мен НҮ цеолитінің қоспа тасымалдағышына отырғызылған палладий катализаторында бензолды және толуолды гидрлеген, әрі катализаторларға екінші металды (хром, вольфрам, лантан, марганец, молибден, күміс) енгізіп модификациялағанда, сондай-ақ катализаторлардың қышқылдық қасиеттерін, күкіртке тұрақтылығын бағалаған. Хром және вольфраммен легирленгенде күкіртке тұрақтылығы артатындығын анықтаған [172]. Бұл жұмыста, тасымалдағыш ретінде меншікті беттік ауданы  $40 - 160 \text{ м}^2/\text{г}$ , кеуектерінің жалпы көлемі  $3,0 \times 10^{-6} \sim 12,0 \times 10^{-6} \text{ м}^3/\text{г}$  келетін мульти кеуекті құрылымға ие алюминий тотығы қолданылған. Диаметрі  $< 30 \text{ нм}$  болған кеуектер жалпы кеуектер көлемінің  $5 - 60 \%$  құрайды, ал диаметрлері  $> 60 \text{ нм}$  болған кеуектері  $20 - 60 \%$  құрайды. Осы нәтижелер негізінде [173] пиролиз бензинін талғампаз гидрлеу үшін металдық палладийға немесе палладий тотығына санағанда құрамындағы метал  $0,01 - 1,2 \%$  аралығында болатын алюминий тотығына отырғызылған катализаторды қолдануды ұсынады.

[174] жұмыста  $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  катализаторында бензолды бу фазасында гидрлеу туралы мәлімет берілген. [175] авторлары палладийді НҮ цеолитімен  $\text{Al}_2\text{O}_3$  қоспасына отырғызып оны хроммен модифицирлеген. Хром катализатордың күкіртке төзімділігін недәуір арттыратынын, ароматты қосылыстарды гидрлеуде ең жоғарғы белсенділікке  $\text{Cr}/\text{Pd} = 8$  қатынасында қол жеткізуге болатынын көрсеткен. [175] авторлары бұл құбылысты түсіндіру үшін палладий бөлшектерінің хром тотығымен безендірілген кездегі белсенді фазасының моделін жасаған. [176] жұмыста тасымалдағыш ретінде алюминий тотығымен кремний тотығының қоспасын қолданған. Бензолды гидрлеген кезде, бензолдың адсорбциялануының екі түрлі мүмкіндігі бар (ароматты сақинаның жазықтық бетімен және қырымен). Фурье қайта түзілу ИКС әдісімен бензолдың екі түрлі адсорбциясының да жүз беретінінен дерек береді [176]. [177] авторлары газ фазасында толуолды гидрлеу реакциясында  $1 \%$   $\text{Pd}/\text{C}$ ,  $1 \%$   $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  және  $1 \%$   $\text{Pd}/\text{TiO}_2$  катализаторларының каталитикалық қасиеттеріне электрондық сәулеленудің әсерін талқылаған. Сәулеленудің мөлшерін  $120 - 900 \text{ Мрадқа}$  дейін жоғарылатқанда, бастапқы катализатормен салыстырғанда белсенділік  $2 - 8$  есе артатындығын көрсеткен, әрі сәулелену әсерінің механизмін талқылаған.

[178] жұмыста титан, цирконий және гафний катиондарымен модифицирленген  $\text{Pd}/\text{SiO}_2$  катализаторының құрылымы, каталитикалық және адсорбциялық қасиеттері зерттелген. Модификациялаған кезде мынадай әсерлер байқалады: палладий бөлшектерінің бірігіп балқуға термотұрақтылығы артады; сутектің және көміртек тотығының хемосорбциясы төмендейді; синтез-газдан метанол алған кезде реакция жылдамдығы мен селективтілігі артады; бензолды гидрлеу және этанды гидрогенолиздеу белсенділігі төмендейді. Модифицирленген катализаторлар туралы мәліметтер  $\text{Pd}/\text{TiO}_2$  және  $\text{Pd}/\text{ZrO}_2$  катализаторларынан алынған мәліметтермен салыстырылып, металдың тасымалдағыштармен болған күшті өзара әсерлері талқыланған [178]. [179] жұмыста, гомогенді катализатормен  $\text{Pd}/\text{SiO}_2$  катализаторынан құралған комбинирленген катализатор туралы мәлімет береді. [180] жұмыстың

авторлары Au-Pd/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторында ароматты қосылыстарды гидрлеуден дерек береді. [181] авторлары бензолды гидрлеудің Pd/SiO<sub>2</sub> катализаторын палладий зольінен дайындаған.

Тасымалдағыштар ретінде әртүрлі активтендірілген көмірлерді қолдану арқылы біршама жақсы катализаторлар алынған. [182] жұмыста, Pd/C бензолды гидрлеуге қолданылған. [183] авторлары бензолды және көміртек тотығын гидрлеу реакциясына празеодиммен модифицирленген палладийге тасымалдағыш ретінде ультрадисперстелген алмаз және графит қолдану туралы мәліметтер берген. Сондай-ақ, Pd+Pr/C жүйеде палладий атомдарымен празеодим иондарынан құралған дисперстілігімен термиялық тұрақтылығы түрліше белсенді орталықтарпайда болатындығын айтады, олардың [183] көзқарасынша, мұның себебі тасымалдағыштың ұқсамаған кристалдық құрылысымен байланысты, ал каталитикалық қасиеттерінің өзгерісі Pr иондарының болуынан. [184] жұмыста, бензолды гидрлеу және СО тотықтыру тотықсыздындыру реакцияларында Pd/C катализаторы зерттелген. Егер палладийді отырғызған кезде көмірді күкірттің қоспасынан толығымен тазаламаса онда катализатор уланатындығы әрі бензолды және СО гидрлеу белсенділігінің төмендейтіндігі анықталған. Сондай-ақ, палладий бөлшектерінің беті көмірмен жабылуының реакция жылдамдығына әсері талқыланған. Олардың тұжырымдауынша, мұндай жағдайда, бензолды гидрлеу реакциясының айналым саны өзгермейді, метандау реакциясында белсенділік күрт төмендейді, ал СО тотықтыру реакциясында Pd/C белсенділігі Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> мен бірдей немесе жоғары болады. [185] жұмыста, көмірдің нано түтікшелеріне отырғызылған палладийда сұйық фазада бензолды гидрлеу реакциясы зерттелген.

[186] авторлары құрамында 1 – 10 % палладий болған Pd/графит катализаторының 413 – 443 К және атмосфералық қысымда бензолды гидрлеу реакциясындағы белсенділігі туралы мәліметтер береді. [187] жұмыста активтендірілген көмірге отырғызылған палладий катализаторында 110 – 170°C және сутектің 0,5 – 6 МПа қысымында, сұйық фазада бензолды гидрлеу реакциясының кинетикасы зерттелген. Реакцияның кинетикалық параметрлері анықталып процестің жеке сатылары бойынша кинетикалық тендеулері құрылып, одан жалпы кинетикалық тендеу шығарылған, реакцияның энергетикалық параметрлері есептеліп, эффективтілік факторы және реакцияның кинетикалық моделі талқыланған [187].

[188] жұмыста дизел отынының құрамындағы ароматты көмірсутектерді гидрлеу үшін қолданылған Y цеолитіне отырғызылып арзан металдармен модифицирленген, күкіртке төзімді палладий катализаторлары туралы мәліметтер берілген. Сондай-ақ гидрлеуге мүмкіндік бермейтін күкірт мөлшерінің бастапқы шегі анықталған. Күкіртке төзімділігін жоғарылату үшін лантан, марганец, молибден және күміс қатарлы модифицирлеуші қоспаларды қосу туралы ұсыныс берілген [188]. Пиролиз бензиндерін гидрлеу үшін [189] жұмыста LY-9801 шартты атауын алған палладий катализаторын қолдануды ұсынады, бұл катализатор бұдан бұрынғы LY-8601 және палладийдің басқа катализаторларынан да белсенді әрі тұрақтылығы жоғары екендігін көрсетеді.

[190] авторлары пиролиз газоилын гидрлеу үшін қолданылған Pd/MCM-41 катализаторына сипаттама берген. Алюмосиликаттың матрицасына тегіс таралған палладий немесе платина катализаторлары моно- және полиароматты қосылыстарды гидрлеу үшін қолданылған [191], мысалы, гидрлеу реакциясы ZSM-5 немесе USY маркалы цеолиті қатысында, 25 – 400°C температура аралығында, сутектің қысымы 0,1 – 14,0 МПа, ағыс жылдамдығы 0,5 – 200 сағ.<sup>-1</sup> шарт - жағдайында жүргізілген. Кеуектің орташа өлшемі 13 ангстрем. Палладий және платина катализаторларын алуға мысалдар келтірілген. [192] жұмыста палладий және платина катализаторларында бензолды және толуолды бәсекелі гидрлеу туралы мәліметтер берілген.

[193] авторлары бензолды гидрлеу реакциясында, хлордың Pd/CeO<sub>2</sub> катализаторының микро құрылысына және белсенділігіне әсерін талқылап, катализаторларды дайындау, 573 – 973 К температура аралығында катализаторды тотықсыздандыру туралы мәліметтер берген. Хлор иондары CeO<sub>2</sub> құрылымының оксихлоридке ауысатын сатысында маңызды рол атқаратынын көрсеткен. 573К тотықсыздандыру – Pd-Ce құймасының түзілуі есебінен катализатор белсенділігінің күрт төмендеуіне әкеледі. Палладий және цирконийдің аморфты құймаларынан [194] алынған катализатор бензолды 250°C гидрлеуге мүмкіндік береді, әрі катализатордың белсенділігі құйманы өңдеу сатыларына тығыз байланысты болады, тез балқытылғанда ZrO<sub>2</sub> бетінде жоғары дисперстелген палладий пайда болады.

Бензолды гидрлеу реакцияларында палладий және платина катализаторларын салыстыру арқылы платинаның палладийға қарағанда недәуір белсенді екендігін көруге болады, палладийда бензолды активтендіру үшін 100°C-тан жоғары температура қажет. Палладийдің басқа платина металдарымен қалыптасқан құймаларының белсенділігі бастапқы монометалды катализаторларға қарағанда жоғарырақ болады.

#### 1.2.4 Рутений катализаторлары

Бензолды гидрлеу реакцияларына палладий катализаторларымен салыстырғанда рутений катализаторларының белсенділігі біршама жоғары екендігі мәлім [195-241].

Рутений катализаторларының ерекшелігі бензолды циклогексенге дейін талғампаз гидрлеу болып табылады. [195 - 204] жұмыстарында, рутений кремний тотығына немесе араласпа тасымалдағыштарға отырғызылған, сондай-ақ модифицирлеуші немесе промотрлеуші қоспа ретінде екінші метал енгізілген. [195] авторлары рутенийге мыс қоспасын енгізген. Катализатор этиленгликол және циклогександиол-1,2 қатысында араластыру арқылы дайындалған. Олар қыздырмай тотықсыздандырылған катализатор қыздырылғаннан кейін тотықсыздандырылғанына қарағанда тіпті де белсенді екендігін көрсеткен. Қыздырылмай тотықсыздандырылған катализатордың құрамында диолдардың болатынын әрі қыздырылған соң тотықсыздандырылған катализаторға қарағанда дисперстілігінің жоғарылығымен сипатталатындығын анықтаған. Катализаторды жете түсіну үшін, [195] авторлары ТГА, ИКС, РФА және электрондық микроскопия, СО

адсорбциясы қатарлы әдістерді қолданып, катализатор құрамындағы диолдар кремний тотығы тасымалдағышымен байланыс түзу нәтижесінде метал бөлшектерінің агрегацияға ұшырауын тежейді, сутекті адсорбциялау сиымдылығының төмендеуі бензолдың бір бөлім гидрленіп циклогексен түзуіне көмектеседі.

Бензолды циклогексенге сұрыптап гидрлеу үшін [196] авторлары рутений катализаторларын  $\text{RuCl}_3$  және  $\text{RuO}_2$  тотықсыздандыру, сондай-ақ, 99 % рутенийді 1 % алтынмен балқыту қатарлы әдістермен дайындаған. БЭТ бойынша құйма катализаторының беттік ауданы  $0,8 - 10 \text{ м}^2/\text{г}$  аралығында, сутекті хемосорбциялау әдісі бойынша (металдық)  $0,32 \sim 1,74 \text{ м}^2/\text{г}$  дейін болған. Хлор ионымен беттің жабылу деңгейі  $0,01 \sim 0,94$  дейін (ЭСХА). Осы катализаторларда судың және капролактамының адсорбциясы зерттеліп, адсорбция жылуы және адсорбция энтальпиясы анықталған. [197] жұмыста, тасымалдағыштың гидрофильдігі мен сұйық фазада бензолды циклогексенге дейін гидрлеудің талғампазгі арасындағы байланысты салыстырудың мүмкіндігі қарастырылған. [198] авторлары екі түрлі метал қоспасының бензолдың циклогексенге айналуындағы талғампазгіне әсерін талқылаған.

[199] жұмыста, бензолды циклогексенге дейін талғампаз гидрлеуде аморфты құйма рутенийборид катализаторына лантан қоспасының әсері қарастырылған.  $\text{Ru-La-B}$  аморфты жүйесі  $\text{ZrO}_2$  тасымалдағышына жақсы дисперстелгендігі анықталған, ал лантанның қосылуы белсенділікті жоғарылатып, құрылымды тұрақтандырып, кристалдық фазаның қалыптасуына көмектеседі. [200] авторлары бензолды циклогексенге дейін талғампаз гидрлеу үшін вакуумда микроэмульсиялап, температураны программалау арқылы тотықсыздандырып дайындалған  $\text{Ru-Zn-SiO}_2$  катализаторын қолданған. Катализатор осы заманғы физикалық әдістер арқылы зерттелумен бірге бензолды гидрлеу реакциясында сынақтан өткен, яғни онда конверсиясы 45,9 % болып 12,5 % циклогексен түзілген. [201] авторлары  $\text{Pt/SiO}_2$  катализаторын құрамындағы рутенидің концентрациясы  $0,04 - 0,22 \text{ ммоль}/\text{г}$  болатын бензолды ерітіндісінен алынған рутенийдің комплексімен (рутеноцен) сатылап сіңіру әдісімен дайындалған  $\text{Ru-Au/SiO}_2$  жүйесін мұқият зерттеген. Рутений концентрациясының артуымен платинаның беттегі атомдарының саны 85 мәнінен 53 ммоль/г мәніне азаятындығын көрсеткен, бұл кезде метал бөлшектерінің дисперстігі мен метал бөлшектерінің мөлшері тұрақты күйінше қалады. [200] авторлары рутений атомдарының алдымен платинаның бетін жабатынын жорамалдайды. Мұны дәлелдеу үшін, тағы да осындай әдіспен, рутений және алтынның тұздарын бірлікте сіңіру әдісімен дайындалған катализаторды бөлек зерттеген. Бұл кезде рутенийдің беттегі атомдар саны недәуір аз болған. Катализатор бензолды гидрлеу реакциясында сынақтан өткен.

[202] жұмыста, рутений катализаторын дайындау үшін,  $\text{SiO}_2$  және  $\text{AlPO}_4$  араласпа тасымалдағышын 20:80 қатынасында қолданған. Араласпа тасымалдағышы кремний тотығымен алюминий фосфатының меншікті беттік аудандары 247, 363 және  $458 \text{ м}^2/\text{г}$  құрайды, рутений бөлшектерінің өлшемдері 30 – 40 ангстрем. Бензолды гидрлеу реакциясындағы кинетикалық

параметрлері анықталған. [203] авторлары золь-гель әдісімен дайындалған Ru/SiO<sub>2</sub> катализаторының белсенділігімен сипаттамаларын анықтаған. Катализатор RuCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O тұзының сулы ерітіндісі түріндегі белсенді металды тетраэтоксисилан, этанол және NH<sub>4</sub>OH қоспасын гидролиздеу арқылы алынған зольға құю арқылы дайындалған. Золь жалғасты конденсация реакциясы арқылы гелге айналады. Алынған үлгі 70°C температурада 12 сағат бойы кептіріліп, 450°C температурада 4 сағат қыздырылған. Дайындалған катализатордың белсенділігі SiO<sub>2</sub> түйіршіктеріне сіңіріліп дайындалған өндірістік катализатормен салыстырғанда недәуір жоғары болған, сондай-ақ олар активсізденуге өте жоғары тұрақтылық көрсеткен [203]. [204] жұмыста, Ru – B/SiO<sub>2</sub> жаңа аморфты катализаторымен бензолды селективті гидрлеу туралы мәліметтер берілген. Бордың промотрлеу әсерінен судың адсорбциялануы артады, нәтижесінде бензолды гидрлеген кезде циклогексен түзуге талғампазгі жоғарылайды. [205] жұмыста, рутений катализаторларында безолды талғампаз гидрлеу туралы мәліметтер берілген. [206] авторлары бензолды циклогексенге дейін гидрлеу кезінде аморфты Ru–La–B/ZrO<sub>2</sub> катализаторының активсізденуі және регенерациясы туралы талқылаған. [208] жұмыста, Ru –B құймасына тасымалдағыш ретінде қышқылмен модифицирленген сепиолит қолданылған. Оның құрамында рутений 0,8 және 0,01 % болған, гидрлеу 393 К және 3,5 МПа қысымда, бензолдың сумен қатынасы 1:1 жағдайында жүргізілген, сол арқылы тасымалдағышты модифицирлеудің әсері сондай-ақ, оның бензолдың конверсиясына және циклогексен түзу бейімділігіне әсері талқыланған.

[209] жұмыста, ұсақ дисперстелген рутений катализаторының қатысуымен бензолды сұйық фазада гидрлеу реакциясында метал тотығы қоспасының әсері туралы мәліметтер берілген. [210] авторлары Ru/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторында бензолды циклогексенге дейін талғампаз гидрлеу туралы талқылаған. [211] жұмыста, циклогексен түзуге талғампаздықты жоғарылату үшін су буының қатысында 1 % Ru/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторымен бензолды гидрлеу мәселесі зерттелген. Олардың жорамалдауынша [211], су буының қатысынсыз активтеумен салыстырғанда, ұсақ дисперстелген катализаторды су буының қатысында сутекпен активтендіру – белсенді металдың тіпті де үлкенірек бөлшектерінің қалыптасуына әкеледі. Бөлшектердің өлшемдерін бере отырып, циклогексанның түзілуіне рутенийдің ұсақ бөлшектері көмектесетінін, ал циклогексеннің түзілуіне ірі бөлшектері демеу болатынын болжайды. Бірақ, біздің көзқарасымызша, бұл оншалықты үйлесімді емес, дисперстілік талғампаздыққа мұндай әсер көрсетпеуі тиіс. Бензолды гидрлеген кезде талғампаздықтың өзгеруі судың болуымен байланысты. Бұл жерде, процесс судың қатысында тепе-теңсіздік қалыптастырып тепе-теңдікті циклогексен түзу бағытына ауыстыратын біртекті адсорбцияланған диссипативті құрылым түзе отырып [7] жүретіні анық.

[212] Авторлары гамма алюминий оксидіне отырғызылған өнімді рутений катализаторларын ароматты қосылыстарды гидрлеу реакциясында зерттеген. [213] мәліметтері бойынша Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторымен бензолды гидрлеген кезде метанолдың қосылуы циклогексеннің түзілуіне көмектеседі. [214]

жұмыста хроматографиялық таза циклогексан алу мақсатында 0,5 – 1 % Ru/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  катализатордың стационарлы қабатында бензолды гидрлеу зерттелген. Катализатор алдын ала сутек ағысында тотықсыздандырылып, гидрлеу электрлік қыздырғышы бар реакторда жүргізілген. Процестің оңтайлы жағдайы: сутек қысымы 0,5 МПа, температура 90°C, бензолдың берілу жылдамдығы 0,1 – 0,15 сағ<sup>-1</sup>. [215] жұмыста Ru- қарасы және 0,73 % Ru/ $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  20 – 40°C температура аралығында және сутектің жалпы қысымы 0,11 МПа жағдайында бензолды циклогексенге дейін гидрлеу зерттелген. Катализатор тасымалдағышқа рутений хлоридінің қышқыл ерітіндісін сіңіріп сутек ағысында 400°C тотықсыздандыру арқылы дайындалған әрі әртүрлі модификаторлардың қатысында циклогексен түзуге селективтілігі зерттелген. [215] процесс қоспалардан мұқият тазартылған реагенттерде жүргізілгенде циклогексен түзілмейді, ал катализатор дезактивтенеді. Шикізатқа су буын енгізгенде немесе бетті хлормен жапқанда 5 сағаттан кейін 9 % циклогексен алуға болады. Жүйеге этиленгликол енгізгенде немесе катализаторды алдын ала  $\epsilon$ -капролактамен 123°C –та өндегенде циклогексеннің шығымы 27 % дейін артады. Басқа да қоспалардың бензолды циклогексенге дейін гидрлеу селективтілігі әсері сондай-ақ байқалған құбылыстардың себептері және модификаторлардың әсер ету механизмдері талқыланған.

[216] авторлары бензолды селективті түрде циклогексенге айналдыру үшін Ru/SBA-15 катализаторын цериймен промотрлеген, мұндағы SBA-15 ерекше цеолит. [217] жұмыста рутений Шифф негізі түрінде өт асқын қуысты Y цеолитімен байланысады, бұл кезде майысқақ лигандтар түзілетіні анықталған. Мұндай катализатормен бензолды тіпті де төмен температурада гидрлеудің мүмкіндігіне тұжырым жасалған, бензолдың циклогексенге селективтілігі туралы сөз болмастан, белсенді катализатор алудың механизмі талқыланған. [218] авторлары Y цеолитіне отырғызылған рутений катализаторымен күкірт қатысында ароматты қосылыстарды гидрлеген. [219] жұмыста  $\text{ZrO}_2$  және  $\text{TiO}_2$  (рутил түрінде) тасымалдағыштарына отырғызылған рутений катализаторларымен бензолды гидрлеу туралы мәліметтер береді,  $\text{TiO}_2$  бетіндегі рутенийдің дисперстілігі мен Ru/ $\text{TiO}_2$  беті  $\text{ZrO}_2$  тасымалдағышындағы металдың дисперстілігі мен бетіне қарағанда екі еседен артық жоғары екендігін анықтаған. Бензолдың рутилдегі гидрлену жылдамдығы да цирконий тотығындағыға қарағанда екі еседей жоғары болған. [218] авторлары метал бетінің үлкен мөлшерін және сутектің көр мөлшерде жұтылуын тілге тиек етеді. [220] жұмыста Ru-Fe-B/ $\text{ZrO}_2$  аморфты катализаторында бензолды циклогексенге дейін талғампаз гидрлеген. Бензолды циклогексенге дейін талғампаз гидрлеу үшін [223] авторлары да аморфты Ru-Co/ $\text{ZrO}_2$  катализаторын қолданған, кобальттың қатысуы талғампаздықты жоғарылатады, бірақ катализатордың белсенділігін төмендетеді. Ru-M-B/ $\text{ZrO}_2$  катализаторында [222, 228] авторлары бензолдың циклогексенге дейін гидрленуінің кинетикасын зерттеген.

[224] жұмыста Ru/ $\text{ZrO}_2$  катализаторымен бензолды циклогексенге дейін гидрлеудің селективтілігіне органикалық және бейорганикалық модификаторлардың әсері зерттелген. Мырыш, хром және кобальт тұздарының

әлсіз әсері анықталып, метанол қатысында шығымның біршама артатындығы көрсетілген. [225] авторлары Ru/ZrO<sub>2</sub> катализаторында бензолды талғампаз гидрлеуді зерттеген, катализаторды трансмиссиондық электрондық микроскопия және рентгендік дифракция әдістерімен зерттеген, сондай-ақ, мырыш сульфитінің, температураның және басқа параметрлердің циклогексеннің шығымына әсері туралы мәліметтер берген.

[226] авторлары рутенийге тасымалдағыш ретінде монтмориллонит қолданған, бензолды гидрлеу реакциясын автоклавта 2,76 – 4,14 МПа қысым аралығында және 80°C температурада, сондай-ақ тиофеннің қатысында және қатысынсыз жүргізген. Катализатор дайындаудың ион алмастыру әдісі монтмориллонит матрицасындағы рутенийге жоғары дисперстік береді, катализаторды мыспен модификациялағанда оның күкіртке тұрақтылығы артады.

[227, 228] жұмыстарда, тасымалдағыш ретінде активтендірілген көмір қолданылған. Атап айтқанда, [227] жұмыста рутений және рутений мен палладийдің қоспасы активтендірілген көмірге отырғызылып олардың белсенділігі бензолды гидрлеу реакциясында сынақтан өткізілген, нәтижесінде Ru-Pd/C<sub>акт</sub> катализаторы Ru/C<sub>акт</sub> катализаторына қарағанда тіпті де жоғары белсенділік көрсеткен. [228] авторлары рутенийді БАУ маркалы активтендірілген көмірге отырғызып, катализаторды бензолды гидрлеу реакциясына қолданған, сондай-ақ, процестің жеке сатыларын анықтап кинетикалық теңдеуін шығарған, әрі оның тәжірибе нәтижесімен қанағаттанарлықтай сәйкестігіне қол жеткізген.

[229-231] авторлары рутенийді мырыш қоспасымен модификациялаған. Бензолды парциалды гидрлеу нәтижесінде парциалды тотығумен бірігіп циклогексен және циклогексанның қоспасы алынған. Промотор ретінде [229] авторлары су және мырышты қолданған, әрі кинетикалық мәліметтерін ұсынып, парциалдық гидрлеу және тотықтырудың механизмін талқылаған. [230] жұмыста, бензолды циклогексенге дейін талғампаз гидрлейтін Ru-Zn-катализаторы рентгендік дифракция және БЭТ әдістерімен зерттелген. Мырыштың оңтайлы қатынасы 5 %, катализаторды синтездеу кезінде тұндыру температурасы 60°C –тан төмен болу керек екендігі анықталған.

[232] авторлары Ru-La-B/ZrO<sub>2</sub> катализаторын осы заманғы физикалық әдістермен зерттеп, оны Ru-B/ZrO<sub>2</sub> катализаторымен салыстыру арқылы, лантанның әсерінен нанокұрылым түзілу нәтижесінде бензолдың циклогексенге айналу селективтілігін арттырады деген тұжырым жасаған, әрі бұл болмысты мұқият талқылаған. [233] жұмыста лантанмен бірге темір және мырышты қолданған, темір қоспасы аморфты табиғаты және ерекше құрылымының арқасында катализатордың бензолды циклогексенге дейін гидрлеудегі селективтілігі мен белсенділігін жоғарылататындығын анықтаған. Мұндай әсер мырыш ионынан да байқалған.

[234-238] жұмыстарда гидрлеу реакциясында рутений әртүрлі комплексті қосылыстар түрінде гомогенді катализатор ретінде қолданылған. [234] авторлары алкил ароматты қосылыстарды гидрлеу үшін, 6 МПа қысым және 90°C температурасында, су-органикалық екі фазалы ерітіндіде [(η<sup>6</sup>-

$C_6H_6)_4Ru_4H_4]^{2+}$  ионды комплексін қолданған, реакция өнімдері алкил ароматты циклогександар болған. [235] авторлары бензолды гидрлеудің катализаторлары ретінде рутенийдің дифосфин комплекстерін қолданған. [236] США патент иелері бензиннің құрамындағы бензолды толығымен кетіру үшін суда еритін  $Ru(C_6H_4)_2Cl_2$  комплексін немесе басқа платина металдарының осыған ұқсас комплекстерін қолданған, гидрлеу 1,4 – 3,5 МПа қысым және 45 – 250°C температура аралығында жүргізілген. Олардың көзқарасынша [236], мұндай катализатор толуолдың және ксилолдың қатысында бензолды селективті гидрлеуге қабілетті. [237] авторларының мәліметтері бойынша,  $[Ru(\eta^5-C_6H_5)Cl(PPPDS)_2]$  формуласымен өрнектелетін комплекс екі фазалы (н-гептан/су) ортада бензол, толуол және ксилолдарды гидрлейді, мұндағы  $PPPDS = P(C_6H_5)(C_5H_4-SO_3)_2$ , әрі белсенділігі температураға ілесіп артады. Катализатор сулы фазада қалады, сондай-ақ оны бірнеше рет қайталай қолдануға болады. [238] авторлары ароматты қосылыстарды гидрлеу үшін катализатор ретінде  $[RuH_2(H_2)_2(PCy_3)_2]$  комплексін қолданған.

Никел және платиналармен салыстырғанда рутений катализаторларында гидрлеу біршама жеңіл жағдайларда жүреді. Рутенийдің сипаттық ерекшелігі, тасымалдағыштың және модифицирлеуші қоспалардың табиғатына қарай, одан бензолды циклогексенге дейін селективті гидрлеуге қабілетті катализаторларды синтездеуге болатындығында.

### 1.2.5 Родий катализаторлары

Родий катализаторлары бензолды және оның гомологтарын гидрлеуде платина металдарының ішіндегі ең белсенді катализатор болып табылады [241-244]. Мұның себебін родийдің қос байланысты гидрлеуге оңтайлы геометриялық сәйкестігімен, сондай-ақ, родийда активтенген сутектің энергетикалық параметрлері қос байланысты гидрлеуге бейім екендігімен түсіндіруге болады, бензолдың ароматты сақинасының активтенуі де жеңіл жағдайда жүзеге асатынын да айта кету керек. Родий катализаторларымен бензолды гидрлеу реакциясы зерттеліп, онымен бөлме температурасында және атмосфералық қысымда гидрлеу жүргізуге болатындығы анықталған [11]. Родий катализаторларының осы қасиетіне байланысты бірқатар зерттеулер жүргізілген [241-278], сондай-ақ, А.М.Сокольской (Сокольская) родий туралы монография жазған.

Закумбаева Г.Д. әріптестерімен бірге [241, 249, 337] адсорбция және Зелинский әдістерімен әртүрлі тасымалдағыштарға отырғызу арқылы алынған родий катализаторларына зерттеулер жүргізген. Родий тасымалдағыштың бетінде полидисперстелген күйде яғни  $Rh/SiO_2$  және  $Rh/\gamma-Al_2O_3$  20–25 А,  $Rh/MgO$  және  $Rh/Al_2O_3$  (сфераль) бөлшек өлшемдері 40–45 А,  $Rh/TiO_2$  90 А дейін жетеді. Тотықсыздандыру температурасын 500°C дейін көтергенде барлық тасымалдағыштардағы метал өлшемдері үлкейеді. РФЭС мәліметтері бойынша родийдің тотықсыздану қабілетінің қатары анықталған:  $TiO_2 < SiO_2 < \gamma-Al_2O_3 \ll MgO$ , мұнда магний тотығында родийдің толықсыз тотықсыздануы жүреді. Сутектің микрокалориметрия және термодесорбция нәтижелері



беріліп, беттің толуының адсорбция жылуының өзгерісіне әсері сутектің термодесорбциясымен салыстырылып талқыланған [241], меншікті беттік аудан, сутектің адсорбция жылуы, тасымалдағыштың табиғатына сай МКА (меншікті каталитикалық белсенділік) арасындағы тәуелділіктерді салыстырып зерттеулер жүргізген. Катализаторлар ДМЭК –ні сатылап гидрлеу реакциясында сипатталған, бензолды гидрлеу туралы мәліметтері берілмеген [241]. [249] жұмыста родий катализаторында СО гидрленген, мұнда родийға екінші метал модифицирлеуші қоспа ретінде қосылып, промотр әсерінің заңдылығы талқыланған, сөйтіп, Rh-M/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> каталитикалық белсенділігі белсенді орталықтардың құрылысына және ондағы родийдің күйіне тәуелді деген тұжырым жасалған.

[241] жұмыста, циклогексен алу мақсатында, алюминий тотығына отырғызылған родийді сынап тотығының хлоридімен модифицирленгендігі туралы мәлімет берілген, мұнда бензолдың толық конверсиясы мен жоғары селективтілігіне қол жеткізе алмаған, қысымның және басқа параметрлерінің жылдамдыққа әсерінің кинетикалық заңдылықтары талқыланған. Сынаптың шала тотығын [242] авторлары бензолды циклогексенге дейін талғампаз гидрлеу реакциясында сынақтан өткізген. [243] авторлары бензолды гидрлеудің белсенді катализаторын алу үшін родий хлориді ерітіндісінен ПАВ (натрий ди-2-этилгексилсульфосукцинаты және перфторполитилленфосфаты) қатысында көмірқышқыл газының 18,0МПа қысымында нанобөлшектер алу әдісін қолданған. СО<sub>2</sub> –ның асқынкритикалық қысымы астында, дайындалған катализатор ароматты қосылыстарды белсенді түрде гидрлейді, катализатордың сипаттамасы мен мәліметтер нафталин және фенолды гидрлеу реакцияларына негізделіп берілген. [244] авторлары отырғызылған родий катализаторында ароматты қосылыстарды диастереоталғампаз гидрлеу гидрлеу туралы мәліметтерді береді.

Тасымалдағыштарға отырғызылған родий катализаторлары бензолды гидрлеу реакциясында 373 – 493К температура аралығында зерттелген [245]. Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> құрамындағы родийдің концентрациясы 0,5 –тен 3,0 % -ке дейін өскенде родийдің меншікті каталитикалық белсенділігі төмендейтіндігі көрсетілген [245], родийдің ең жоғарғы белсенділігі алюминий тотығында, ең төменгісі магний тотығында байқалатындығы, бұл кезде дисперстіліктің төмендейтіндігі көрсетілген. [246] жұмыста, бензолды және басқа да ароматты қосылыстар қатарын родий платиналы катализаторларда гидрлеу туралы мәлімет берілген, әрі катализаторлар физикалық әдістер арқылы сипатталған. Аталмыш мәліметке сүйенсек, родий платинамен гомогенді құйма түзеді, ең жоғарғы белсенділік құрамындағы родий 20 – 40 % кезінде байқалады, сондай-ақ жеке металдан жоғары болады. Сондай-ақ, олар белсенділік белгілі деңгейде құйманың құрамына байланысты өзгертін метал катализаторларының электрондың қасиетіне тәуелді болады деген тұжырым жасаған.

[247] жұмыста мыс және алтын қосылып модифицирленген Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторы туралы сөз болады. мыс қосылғанда бензолды 18°C температурада гидрлей алатын дисперстілік пен каталитикалық белсенділікке

ие биметалды Rh-Cu кластері түзілетіндігі анықталған. Керісінше, алтын қосылғанда, алюминий тотығының бетіне жиналып қалады да екі метал өзара әрекеттеспейді. Rh-Au кластеры түзілмейді де дисперстілікпен белсенділіктің өзгерісі жүз бермейді[247]. [248] авторлары Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторын сирек жер металдарының тотықтарымен модифицирлеу сондай-ақ родийді сирек жер металдарының тотықтарына отырғызу туралы мәліметтер береді. Родий отырғызылған СЖМ- тотықтыры тасымалдағыштарының бензолды гидрлеу белсенділігін мынадай қатарға орналастыруға болады: La > Eu > Sm > Nd > Pr. Реакция механизмін талқылай келе, [248] авторлары, біртіндеп байланыс түзу жүреді деп есептеген, әрі СЖМ-тотықтарындағы реакция жылдамдығын Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторымен салыстырған.

[250-255] жұмыстар қатарында, родий әртүрлі модифицирленген түрде кремнийдің қос тотығына отырғызылған. Атап айтқанда, [250] авторлары родийдің және палладийдің комплекстерін золь-гель әдісімен SiO<sub>2</sub> матрицасына отырғызған. Мұндай катализатор 20°C –та толуолды және бензолдың басқа туындыларын, сондай-ақ, матрица кеуектеріне кіре алатын полициклді және құрылысы күрделі арендерді гидрлеуге белсенді болған. [251] жұмыста, SiO<sub>2</sub> және Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> тасымалдағыштарына отырғызылған родий катализаторлары германий қоспаларымен модифицирленген, бұл кезде германий родиймен бірге тасымалдағышқа сіңірілген. [251] авторлары родий-германий катализаторларында толуолды 50°C-та гидрлеу және циклогександы 270°C-та дегидрлеу, сондай-ақ, цитралды сұйық фазада 100°C –та гидрлеу туралы мәліметтер берген. [252] авторлары родий- қалайы жүйесін рентгенография, электрондық микроскопия, беттегі қосылыстардың ИКС, сутектің, оттектің және көміртек тотығының адсорбциясы қатарлы әдістермен зерттеулер жүргізген. Моделдік реакция ретінде [252] авторлары құрылымы сезімтал емес бензолды гидрлеу реакциясын қолданған. Rh-Sn жүйесі үшін, 2,3 % Sn аймағында Rh/SiO<sub>2</sub> катализаторымен салыстырғанда белсенділіктің өсуі байқалады. [253] жұмыста, Rh-Pd/SiO<sub>2</sub> биметалдық жүйесінің топографиясы туралы талқыланған. Металдың беттегі таралуы катализаторды дайындау әдісіне байланысты болады: бір уақытта немесе біртіндеп сіңіру арқылы дайындалған катализатордың каталитикалық белсенділігі гексен-1 және бензолды гидрлеу реакцияларында бағаланған.

[254] авторлары жоғары дисперстелген металдық палладий және родийдің [Rh(cod)(sulphos)] комплексін жеке - жеке беті кеңейтілген кеукті SiO<sub>2</sub> тасымалдағышына отырғызып дайындалған катализатормен 40 – 60°C және 30МПа сутек қысымында арендерді және сақиналы диендерді гидрлегенде каталитикалық белсенділіктің жоғарылауын палладий және родий бөлшектерінің центрлерінің арасындағы берік байланысуымен түсіндірген. [255] жұмыста, родий-фосфинды комплекстерін кремний қос тотығына отырғызу арқылы дайындалған ароматты қосылыстарды гидрлеуге белсенді катализаторларды дайындау туралы мәліметтер берілген. [256] авторлары SiO<sub>2</sub> тасымалдағышына отырғызылған әртүрлі ароматты қосылыстарды гидрлеуге қабілетті родий және осмий катализаторларын талқылаған. [257] жұмыста силикагелдің матрицасына золь-гель әдісімен төрт ядрелі

$\text{Rh}_2\text{Co}_2(\text{CO})_{12}$  комплексі, сондай-ақ,  $[(\text{Co-Co})(4\text{Co-Rh})(\text{Rh-Rh})]$  три- $\mu$ -карбонилтетракарбонил (пентакарбонилдикообальт)диродий комплексі отырғызылған. Бұл комплекстер матрицаға физикалық әдістермен енгізілген. Имобилизденген комплекс  $50^\circ\text{C}$ -та және сутектің 3 атм қысымында анилинде стирол мен нитробензолды гидрлейді. Температураны жоғарылатып катализаторды тотықсыздандырған кезде өлшемі 2-3 нм болатын Rh-Co нанокұрылымының қалыптасқандығын өткергіш сәулелі электрондық микроскопия әдісімен бақылаған. Сондай-ақ, металлдер арасында нанокұрылымның пайда болуы катализатордың ароматты қосылыстарды гидрлеу қабілетін арттыратындығын анықтай келе родий мен кобальт арасындағы интерметаллидтердің нанокұрылымының қалыптасу механизмін талқылаған [257].

[258-260] жұмыстарда, родий сирек жер металдарының (СЖМ) тотықтарына отырғызылған, [258] мәліметтеріне негізделсек, Rh/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> катализаторын  $250^\circ\text{C}$ -та тотықсыздандырған кезде родий толығымен тотықсызданып, бөлшек өлшемі  $17\text{Å}$  болады, тотықсыздану температурасын  $585^\circ\text{C}$  дейін көтергенде родий мен тасымалдағыш арасында каталитикалық белсенділікті төмендететін күшті өзара әсер пайда болады, [259, 260] авторлары родийді СЖМ тасымалдағыштарына отырғызған, әрі ең жоғарғы адсорбциялық қабілеті лантан және евродийға отырғызылған родийға, ал ең төменгісі прозеодима және неодимаға отырғызылған родийға тән екендігін анықтаған. Катализатордың белсенділігін бензолды сутектеу реакциясында сынақтан өткізген, әрі сутектің термодесорбциясын жүргізген. [261] авторлары молибденнің Rh-Mo/ZrO<sub>2</sub> катализаторының каталитикалық және беттік қасиетіне әсерін зерттеген, сондай-ақ, молибден СО гидрленуін промотрлейтінін, толуолдың гидрленуіне әсер етпейтінін анықтаған, әрі родийдің каталитикалық белсенділігіне молибденнің әсерінің механизмін талқылаған.

[262] авторлары родий катализаторларына тасымалдағыш ретінде TiO<sub>2</sub> қолданған, әрі бензолды және толуолды гидрлеу реакциясын зерттеген, сонымен бірге, катализаторды W<sup>+6</sup> катионымен модификациялаған. Олар бұл екі түрлі жағдайда да гидрлену жылдамдығы родийдің дисперстілігінің артуымен жоғарылайтындығын анықтап, Rh және легирленген TiO<sub>2</sub> арасындағы өзара әсердің механизмін, сондай-ақ, родийдің бензол және толуолмен өзара әсерін талқылаған. [263] жұмыста, родий аминделген және фосфинді MCM-41 тасымалдағышымен имобилизденген комплекс түріндегі  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$  қосылысына отырғызылған, мұндай катализаторда арендер жеңіл жағдайда, яғни  $45^\circ\text{C}$  және 0,1 МПа қысымда гидрленеді.

[264] авторлары активтендірілген көмірге отырғызылған родий катализаторында,  $30 - 110^\circ\text{C}$  және 0,5 – 6 МПа сутек қысымында сұйық фазада бензолдың гидрлену кинетикасын зерттеген. [265] жұмыста, родий графиттелген көмір тасымалдағышы Сибунитке отырғызылып, ондағы родийдің күйі XAFS in situ әдісімен зерттелген. Катализаторды алдын ала өңдеуге және тотықсыздандыру температурасының әртүрлі болуына байланысты, бензолды гидрлеу реакциясында түрліше каталитикалық

белсенділік көрсететіндігін анықтаған, атап айтқанда, 350°C температурада тотықсыздандырылған родий бөлшектері аз катализаторда гидрлегенде циклогексанға айналыу мөлшері біршама жоғары болған. [266] авторлары родийді ағаш көміріне отырғызған, әрі атомдық эмиссиондық спектроскопия және рентген сәулелік дифракция әдістерімен родийдің тетраэдрлік нанокұрылымға ие шар тәрізді бөлшектер түрінде болатынын анықтаған. Сондай-ақ, ағаш көміріндегі нанокұрылым коллоидтық нанокұрылымға ұқсайтындығын байқаған, катализатордың белсенділігін антраценді гидрлеу реакциясында сынақтан өткізген. [267] жұмыста, родий графитке отырғызылып, құрамында эпокси тобы бар ароматты қосылыстарды талғампаз гидрлеуге қолданылған. Графиттің меншікті беттік ауданы 100 м<sup>2</sup>/г, родийдің өлшемі 50Å<sup>o</sup> –нен кіші болған. Эпокси-тобы Rh/графит катализаторында жақсы сақталып, Rh/C<sub>акт.</sub> катализаторында өзгеріске ұшырайтындығы анықталған, сонымен бірге, басқа тасымалдағыштарға отырғызылған родий катализаторларымен салыстырыла отырып, талғампаз гидрлеу туралы талқыланған.

[268] авторлары родийді поливинилпиридон-ға отырғызған, әрі оның белсенділігін бензолды гидрлеу реакциясында бағалаған, фенилацетилен, норборнен және адипонитрил қатарлы қосылыстардың гидрленгеннен кейінгі құрам өзгерісінің диаграммасын ұсынған. Бензолды гидрлеу реакциясы 80°C және сутектің 2,0 МПа қысымында жүргізілген. Бензолдың конверсиясы жоғары емес, яғни 200-ші минутта 50 % құрайды, әрі 8 сағаттан кейін ғана 80 % -ке жеткен. Бұл жұмыста, сондай-ақ, родийдің беттегі күйін анықтап, реакция механизмі талқыланған. [269] жұмыста, родий нейлонға отырғызылып, бензолды циклогексенге дейін парциалды гидрлеуге қолданылған. Толықсыз гидрлеу арқылы жоғары талғампаздықпен циклогексен алуға болатыны көрсетілген. [269] авторлары катализаторды алдын ала өндеудің, жанасу уақытының және бастапқы родий тұзының бензолдың циклогексенге айналуындағы белсенділігі мен селективтілігіне әсерін зерттеген. Реакция механизмін талқылай отырып, циклоолефиндердің түзілуі электрон жеткіліксіз орталықтарда жүретініне жорамал жасаған.

[270-272] жұмыстар родийдің ерігіш комплекстерінің гомогенді ортасында жүргізілген гидрлеу реакциялары туралы болмақ. [270] авторларының мәлімдеуінше, хлорлы родийдің полиаминді комплексін молекулярлы сутекпен өндеуден өткізген соң жеңіл жағдайда гидрлеуге белсенді катализатор бола алады. Реакция механизмі RhCl<sub>3</sub> –ның бутилденіп тармақталған полиэтиленимин комплексі (Rh-ППЭИ-С<sub>4</sub>) арқылы талқыланған. Rh(3+) активтендірген кезде, бір бөлім тотықсызданып Rh(1+) және Rh(0) белсенді орталықтары түзіледі. Родийдің гидридін түзілгендігі байқалмайды, активтендірілген катализатор құрамындағы Rh(3+) және Rh(1+) қатынасы активтендіру барысындағы сутектің жұтылу мөлшері арқылы анықталған. [271] авторлары ионды сұйықтықтарда әртүрлі биридин лигандтарымен тұрақтандырылған родий катализаторларын алу туралы мәліметтер береді. Бұл катализаторлар ароматты қосылыстарды гидрлеуде жоғары белсенділік

көрсететіндігін анықтаған, сондай-ақ, бипиридиннің координациясы туралы талқы жүргізген.

[272] жұмыста, родийдің титан және цирконийдің фосфаттарымен түзген комплекстерін қолданып ароматты қосылыстарды гидрлеу туралы мәлімет берілген. Гидрлеу жеңіл жағдайда, яғни 80 -120°C және сутектің 4,0МПа қысымында жүреді, ең жақсы нәтижеге  $\gamma$ -ZrP-Rh катализаторында қол жеткізілген. Сонымен бірге бұл жұмыста температура, қысым және субстрат мөлшерінің катализатордың белсенділігіне, тұрақтылығына, және қалпына келу қабілетіне әсері талқыланған.

[273] авторлары ароматты қосылыстарды гидрлеуде жоғары белсенділікке ие ионды сұйықтық түріндегі сополимермен тұрақтандырылған нанокатализаторлар алған. Родийдің ионды сұйықтықтармен комплекстерін алудың әдістері және комплекстердің тотықсыздану механизмі, сондай-ақ, әртүрлі ароматты қосылыстарды гидрлеу туралы талқыланған, катализаторларды зерттеу осы заманғы әдістермен жүргізілген. [274] жұмыста  $[(C_8H_{17}NCH_3)^+[RhCl_4]^-]$  комплексінен тұратын бензолды гидрлеуге белсенді катализатор алу туралы мәлімет берілген. Мұнда нөл валентті родийдің нанокластерлері бензолды гидрлеуге белсенді болып табылады. Гидрлеу 30°C және атмосфералық қысымда жүреді. [275] авторлары ароматты қосылыстарды гидрлеуге белсенді катализаторды дайындау мақсатында, имидазолдың иондық сұйықтығын родий (0) және иридий (0) нанобөлшектерін алу әрі оны тұрақтандыру үшін қолданған. Аталмыш жұмыста, родийдің нанокұрылымы зерттеліп, белсенді катализаторлар алу мәселесі, сондай-ақ, катализатордың әсер ету механизмі талқыланған. [276] авторлары родийдің судағы ерітіндісін әртүрлі алифатты спирттермен (метанолдан пентанолға дейінгі) химиялық тотықсыздандыру арқылы родий коллоидін дайындалған, поливинилпирролидин (ПВП) тұрақтандырғыш агент ретінде қосылған. Алынған Rh(0) нанобөлшектері рентген қуатты дифракция, СЭМ және ПЭМ әдістері арқылы зерттелген. Ең белсенді Rh/ПВП катализатор этанолды тотықсыздандырғыш ретінде қолданған кезде алынды. Бұл катализатор бензолды гидрлеп циклогексанға айналдыруда өте жоғары белсенділік көрсеткен. [277] жұмыста, Rh нанобөлшектері PEG-баламалы три-фосфин (PETPP,  $P[C_6H_4-p-(OCH_2CH_2)_nOH]_3$ ) арқылы тұрақтандырылғанда, тұрақтандыру эффекті екі есе артып, бензолды сулы бифазалық гидрлеуде жоғары белсенділік және жақсы қайтаайналымдылық қасиет көрсеткен. Родийдің нанобөлшектері белсенділігін жоғалтпастан бес рет қайта айналымға түсетін болған. [278] жұмыста, Родий металының нанобөлшектері монтморилонитке енгізіліп (Rh-ММТ) дайындалған, әрі бензолды және басқа ароматты қосылыстарды гидрлеуге қолданылған, бензол 453К және 6.2МПа да толығымен гидрленген, катализатор тиофеннен уланатыны анықталған.

Бензиннің құрамындағы бензолды гидрлейтін катализаторларды жасауға арналған жұмыстар өзінің маңызды практикалық құндылығына байланысты патенттік сипат алады. Әдебиеттерде жарияланған мәліметтерге жүйелі түрде талдау жасасақ, бензиннің құрамындағы бензолды өнімді гидрлейтін катализаторлар байқалмайды. Мәселенің өзектілігі бензиннің құрамындағы

өте аз мөлшердегі бензолды гидрлеуде. Риформинг бензиннің құрамынан ароматты қосылыстарды бөліп алғаннан кейін міндетті түрде зиянсыз циклогексанға айналдыруға тиіс аз мөлшердегі бензол қалып қояды. Сондықтан, тек қана белсенді болып қалмастан, бензол іздерін жеңіл жағдайда гидрлей алатын өте белсенді катализатор жасау міндеті алға қойылған. Мұнымен ғана шектелместен, жасалған катализатор бензиннің құрамындағы басқа көмірсутектердің қоспасының ішінен бензолды талғампаз гидрлейтін болуы керек.

### 1.2.6 Әр түрлі катализаторлар

Бұл тарауда бензинді бензолдан арылту және басқа да технологиялық сипаттағы мәселелерге байланысты алдыңғы тарауларда талқыланғаннан басқа катализаторда бензолды гидрлеу туралы әдебиеттерге шолу жасалады,

[279-281] жұмыстар технологиялық мәселелер айналасында жасалған. [279, 314] авторлары автомобиль бензиндерінің жоғары октанды компоненттерін алу инновациондық технологиясын ұсынған. Жоғары октанды компонент бензол-толуол-ксилол фракциясын гидрлеу арқылы алынады. [280] мәліметтеріне сүйенсек, ОАО «Нефтехимик Прикарпатья» өндірген риформинг бензинінің 62 – 120°C фракциясын гидрлеген. Гидрлеу процесі ағынды режимде катализатордың стационарлы қабатында, 150-250°C, 1,0 – 3,0 МПа сутек қысымы және шикізаттың берілу көлемдік жылдамдығы 1,5 – 4,5 сағ<sup>-1</sup> сутек / шикізат молдық қатынасы 5 болған зертханалық жағдайда жүргізілген. Нәтижесінде, бензолдың мөлшері 19,4 -дан 4,4 %-ке, толуол 8,6 -дан 1,2 %-ке төмендеген. Қолданылған катализаторлар туралы [280] авторлары мәлімет бермеген. [281] жұмыста, ағынды режимде 150 – 204°C, реактант ағысына қарсы 1,4 – 1,8 МПа қысымда таза циклогексан алу туралы талқыланып, аталмыш технологияны қолданудың экономикалық мәселелері сөз болған.

[282] авторлары гидрлеу және гидрокрекинг процестеріне WO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторын мұнай өнімдерінің құрамында кездесетін күкіртке төзімді болу үшін сульфидтелген түрде қолдануды қарастырған. РЭС, EXAFS және электрондық микроскопия әдісі арқылы катализатордың құрылысы зерттелген, әрі сульфидтелген кезде катализатор белсенділігінің төмендеуінің себебі оның құрамындағы WS<sub>2</sub> кристалдардың мөлшерінің артуында екендігін көрсеткен. Бұл катализатор өндірісте қолданыстағы гидрокүкіртсіздендірудің молибден катализаторымен салыстырылған. [283] жұмыста, бензолды гидрлеуге 5 мас. % MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> катализаторы қолданылған, әрі белсенді катализатор жасаудың әдісі қарастырылған. 350°C –тан төмен температурада белсенділік төмен болып 500°C кезінде артатындығын көрсеткен. [284] мәліметтері бойынша, бензол мен циклогексен реакция барысында басқа қосылысқа айналуы мүмкін болған рений карбонилінің Re(CO)<sub>10</sub> қатысуымен гидрленген. Құрамында рений бар тотықтардың гидрлеу белсенділігі анықталып, перовскитті құрылымы көрсетілген. [285] авторлары құрамындағы ренийдің мөлшері 1,04 және 10,4 % болған Re/ γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторында бензолды гидрлеу және гидрогенолиздеу процесін зерттеген, әрі катализатордың белсенділігі

ұқсамайтындығын айта келіп мұның себебі, беттегі металдың мөлшеріне және дисперстілікке байланысты екендігін көрсеткен.

[286] авторлары РЭС әдісімен 8 % Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторын зерттеген, сондай-ақ, молибденнің (6+) 500 – 900°C кезінде металдық күйге тотықсыздануын сипаттап, бензолды гидрлеу белсенділігі катализатор құрамындағы молибденнің мөлшері арқылы реттеліп тұратынын көрсеткен.

[287] авторлары NCC-6 фирмалық катализаторының физика-химиялық сипаттарын зерттеген. [288] патентінде судың қатысында бензолды гидрлеу туралы мәлімет беріледі. Бензолды және оның туындыларын гидрлеу үшін, [288] жұмыста, цеолитке отырғызылған темір катализаторын қолданған.

[289] авторлары стационарлы емес әдіспен бензолды гидрлеу процесін меңгеруді оңтайластырған. [290] жұмыста бензолды гидрлеуге көмірлендірілген молибден Y цеолитіне отырғызылған катализаторын қолданса, [291] авторлары ароматты қосылыстарды гидрлеуге молибденнің фосфидтерін қолдануды ұсынады. [292] жұмыста, катализатор ретінде мыс, күміс және алтынды SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZnO және басқа да дәстүрлі тасымалдағыштарға отырғызған. [293] авторлары катализатор ретінде күйеге отырғызылған платиналы емес металдарды ұсынады. Бензолды гидрлеу [293] жұмыста молибден дисульфидінде жүргізілсе, [295] жұмыста, бұл процесс мезопорлы молекулалық елеуіште жүргізілген. [296] авторлары қатты денеде <sup>13</sup>C ЯМР екі өлшемді алмасу әдісімен бензолдың Ca-LSX цеолитіне адсорбциялану динамикасын зерттеген. [297] авторлары сұйық аммиакта Eu- немесе Yb- ның металдық ерітіндісінен алынған лантанид тұнбаларында бензолды циклогекседиенге және циклогексенге дейін талғампаз гидрлеу туралы мәліметтер берген. Лантанид тұнбалары сұйық аммиакта металл құрамды ерітіндіден европий немесе иттербийді ыдырату арқылы алынады. Гидрлеу 120°C -та, жүреді, бензол 90% -тен жоғары селективтілікпен циклогексенге айналады. Егер температураны 50°C дейін төмендетсе циклогекседиен түзіледі.

[298] жұмыста, бензолды гидрлеу реакциясында біріккен темір катализаторларына промотрлардың әсері талқыланған. Промотрлардың (алюминий, кремний, калий, кальций қатарлы) енгізілуі, ICI, FNL 189, RMIR, RMIR, және Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ерітіндісінен тұндырылған металдық темір қатарлы өндірістік катализаторлардың белсенділігін көп төмендететіндігін көрсеткен. [298] авторларының жорамалдауынша, бұл құбылыс, яғни каталитикалық белсенділіктің төмендеуі промотрлардың электрондарды темір атомының бетіне жылжытуының әсерінен беттегі бензолдың  $\pi$ - байланысының әлсіреуіне кедергі жасауымен байланысты. [300] авторлары бензолды гидрлеу реакциясында әртүрлі тасымалдағыштарға отырғызылған иридий катализаторын зерттеген, әрі катализаторды дайындау әдісі, тасымалдағыштарды дайындау, сондай-ақ, оттегі және сутектің адсорбциясы туралы талқылаған. [301] жұмыста циклогексан туралы жазылған, оны суспендирленген катализаторда (құрамы көрсетілмеген) бензолды гидрлеу арқылы алу, сонымен бірге, процестің жүру және жылу алмасуының технологиялық әдістерін оңтайластыру әдістері тарылы мәлімет берілген. [302]

авторлары ауыспалы элементтердің карбидтерінде бензолды гидрлеген. [303] жұмыста, молибден қышқылының метан және сутекпен қоспасын өңдеу арқылы алынған молибден карбидінің бетінде «көмірлену деңгейі» беттегі көміртек пен оттектің концентрациясы арқылы бейнеленетіндігін көрсеткен. Гидрлеу реакциясындағы белсенділігі бағалы металдардың белсенділігімен салыстырылған. [304] авторлары гидрлеу реакциясына алюминий тотығына отырғызылған молибден нитридін қолданған. Сондай-ақ, оттеппен пассивтенген катализатор  $\text{Mo}_3\text{N}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  пассивтенбеген түріне қарағанда бензолды гидрлеу реакциясында белсенді екендігін анықтаған. Пассивтенген катализатор бензолдың крекинг реакциясында да тотықсыздандырылған молибден нитридінен белсенділігі жоғары делінген.

[305] авторлары бензолды гидрлеу реакциясына молибден дисульфиді негізіндегі қатпарланған нанокөмпазиттер, сондай-ақ, алюминий және хромның гидроксид олигокатиондары катализатор болуы мүмкіндігін қарастырған. [306] жұмыста, формуласы  $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]$  олигокатионмен біріктірілген молибденсульфидті композициясының сипаттамалары қарастырылған, біріктірілген композициялық материалдардың каталитикалық белсенділігі молибден-дисульфидімен және Реней никелмен салыстырғанда тіпті де жоғары болатындығын анықтаған. [307] жұмыста сульфидті катализаторларда бензолды гидрлеу реакциясының температураға тәуелділігі қарастырылған.

[308-309] жұмыстарда, бензолды гидрлеу реакциясында сульфидті катализаторларына тиофен және күкірттің әсері қарастырылған. [308] жұмыста,  $\text{Ni}/\text{MS}_2$ ,  $\text{Ni}/\text{SiO}_2$ ,  $\text{M}/\text{SiO}_2$ ,  $(\text{Ni},\text{M})/\text{SiO}_2$ , мұнда  $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$  катализаторларында бензолды гидрлеу реакциясының заңдылығы анықталған. Биметалдық катализаторларда бензолды гидрлейтін белсенділік орталықтар тиофенді гидрогенолиздеу реакциясында белсенді компонентті тотықсыздандыру кезінде қалыптасатындығын көрсеткен. [309] авторлары тотықсыздандырылған сульфидтелген алюмомолибденді катализаторда (8 %  $\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) бензолды және нафталинді гидрлеу реакциясына сутек қысымының әсерін зерттеген. Катализатор тасымалдағышқа аммоний парамолибдатын сіңіру әдісімен дайындалған, сульфидтеу  $350^\circ\text{C}$  температурада, 10 % күкіртті сутек пен сутектің қоспасында жүргізілген. Бензолды гидрлегенде тек қана циклогексан түзілсе, нафталинді гидрлегенде тетралин және декалиннің қоспасы түзілген.

[310] авторлары никел сульфидін және молибденді цеолитке отырғызған. Катализатор сіңіру әдісімен немесе алюминнен арылтылған НҮ цеолитіне  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  буын конденсациялау арқылы дайындалған. Катализатор 78 % гептан, 20 % бензол және 2 % диметилсульфи қоспасымен сульфидтендірілген. Бетте араласпа  $\text{Ni-Mo}$  сульфидті фазасы пайда болған, бензолды гидрлеу белсенділігі гидротазалаудың никел молибден катализаторына жақын. [311] жұмыста, бензолды гидрлеу реакциясына катализатор ретінде цеолиттің А, Х, Y түріндегі катиондық формалары, периодтық жүйенің I – III тобындағы метал катиондары құрамында болған эрионит және морденит ұсынылған. Катализатордың белсенділігі цеолиттің түріне және металл катионының табиғатына байланысты анықталатыны көрсетілген.



Бензолды гидрлеу үшін, [312] жұмыста катализатор ретінде оттеппен активсіздендіріп соңынан сутекпен активтендіру арқылы дайындалған молибден карбиді  $\text{Mo}_2\text{C}$  қолданылған. [313] авторлары автомобил бензиндерінің құрамындағы күкірттің және ароматты қосылыстардың мөлшерін үздіксіз режимде каталитикалық гидрогенолиздеу арқылы төмендетуге бағытталған технология туралы мәлімет береді.

Жұмыстың келесі топтамасында [314-321] бензиннің құрамындағы бензолдың мөлшерін төмендетуге және бензолды гидрлеу арқылы циклогексан алу технологияларына бағытталған зерттеу нәтижелері қарастырылмақ. «Shell» компаниясы [314] «CD Hydro» технологиясын қолданған, мұнда гидрлеу катализаторы орналастырылған бағана дистилляциянды бағананың жоғарғы бөлегіне орналастырылады, онда жеңіл фракция гидрлеуге ұшырайды, ауыр фракция төменгі бағанадан бөлініп шығады да гидрлеуге түспейді. Осы заманғы гидрлеуге арналған дистилляция бағаналарымен реакторлары жылуды недәуір үнемдейді, температура  $149^\circ\text{C}$  және сутек  $0,7$  МПа қысымнан аспағанда процестің селективтілігі бензолға бойынша  $90 - 95\%$  құрайды.

Бензиннің құрамындағы бензолдың мөлшерін төмендету үшін, [315] авторлары катализаторлардың бірнеше сериясын ұсынған, атап айтқанда, тасымалдағыштарға отырғызылған Ni-, Pt-, Pd. Гидрлеу процесі құрамында  $45\%$  дейін ароматты қосылыстары бар бензинге,  $100 - 400^\circ\text{C}$  және  $0,1 - 6,0$  МПа сутек қысымында жүргізілген. Жалғасты, фракция гидрлеу катализаторымен цеолиттің (силикаттық модулы  $5 - 50$  дейін болған морденит) композициясынан құралған изомерлеу катализаторынан өтеді. Соңғы өнім құрамында бензол болмайды.

[316, 318] жұмыстарда бензолды циклогексанға гидрлеу технологиясы туралы мәлімет берілген, онда процестің жүру барысын тәптіштей жазса да, гидрлеу катализаторы туралы мәлімет бермеген. [316] авторлары АҚШ «Catalytic Distillation Technologies» фирмасының жаңа технологиясын қолдана отырып, циклогексан өндіруге жұмсалатын қаржыны төмендету туралы талқылаған. [317] жұмыста бензиннің құрамындағы бензолды толығымен кетірудің Жапонияда қолданыстағы осы заманғы технологиясы туралы шолу жасалған.

[320-322] жұмыстарда экологиялық таза бензин және жоғары октандық қоспалар алу үшін қолданылатын катализаторлар туралы мәліметтер берілген. [321] авторлары тас көмірден алынған ароматты қосылыстарды гидрлеу арқылы жоғары октанды бензин алуды ұсынады. Процесс  $\text{NiW/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  катализаторының қатысында  $325^\circ\text{C}$  температура және  $6,7$  МПа қысымда жүзеге асырылған. [322] авторлары риформинг бензинінің құрамындағы бензолды төмендету үшін оны гидрлеген..

[323-329] жұмыстарында гидрогенизация процестеріне арналған әртүрлі есептеу әдістері жинақталған. [323] авторлары капролактама өндірісінде бензолды гидрлеу процесін меңгеруді оңтайландырудың математикалық тапсырмасын шешкен. [324] жұмыста стационарлы емес жағдайда бензолды гидрлеу процесін меңгерудің әдісін ұсынған. [325] жұмыста бензолды гидрлеу

процесін меңгерудің тапсырмасын шешу әдісін таңдау туралы сөз болады, меңгеруді оңтайландыру нысанасы ретінде өндірісте бензолды гидрлеу жүзеге асырылып жатқан Кмеровский АО «Азот» таңдалып алынған. [326] авторлары бензолды гидрлеу процесін меңгеру жүйесіне регрессиондық моделді қолданған. [327] авторлары никел катализаторларында бензолды гидрлеу процесі үшін екі түрлі математикалық моделмен стационарлы қабатта жұмыс жасаған, бұл тәжірибелік мәліметтермен жақсы сәйкескен. [330] авторлары бензолды гидрлеу қондырғысының әдеттегі дифференциальдық теңдеу түрінде өрнектелетін математикалық моделін құрастырған.

[328] авторлары бензолдың циклогексен түзу сатысы арқылы циклогексанға айналуының кинетикасын қарастырған. Сұйық фазада ароматты қосылыстарды гидрлеудің кинетикалық мәселелері [330] жұмыста да қарастырылған. [331] жұмыста бензолды гидрлеудің кинетикасы микрореакторда зерттелген. Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторында бензолды гидрлеудің макрокинетикасын [332] авторлары зерттеген. [333-335] жұмыстар да бензолды және оның гомологтарын гидрлеуге арналған.

Демек, бензиннің құрамынан бензолды толығымен кетірудің технологиялық бағыты айқын деуге болады. Бұл мәселені шешудің жолдары әртүрлі болуы мүмкін, сөйтсе де, мәселенің кілті бензолды циклогексанға селективті әрі толығымен конверсиялай алатын өнімді катализатор жасау болып табылады.

### **Тараудан қысқаша қорытынды**

Біз ароматты қосылыстарды, әсіресе, оның ішіндегі бензолды гидрлеуге байланысты 25 жылдық әдебиеттерге шолу жасау арқылы бензолды гидрлеуге катализатор бола алатын құймалар, метал тотықтары қатарлылардан сырт, никель, платина, палладий, рутений және родий қатарлы VIII топ элементтері негізгі орында тұратынына көз жеткіздік. Бұл өтпелі элементтердің ішінде родийдің белсенділігі ең жоғары екендігін анықтады. Бензолды бензиннің ішіндегі басқа ароматты қосылыстардың ішінен селективті гидрлейтін катализатор табу үшін, біз бұл диссертациялық жұмысымызда родийді катализатор етіп таңдап алып оны беті дамытылған көмір тасымалдағыштарына отырғызып, бензолды гидрлеудегі оңтайлы шарттарын, кинетикасын, тасымалдағыш бетіндегі родийдің күйін, гидрлеу реакциясына белсенді орталықтарының әсер ету механизмін, заңдылықтарын зерттедік.

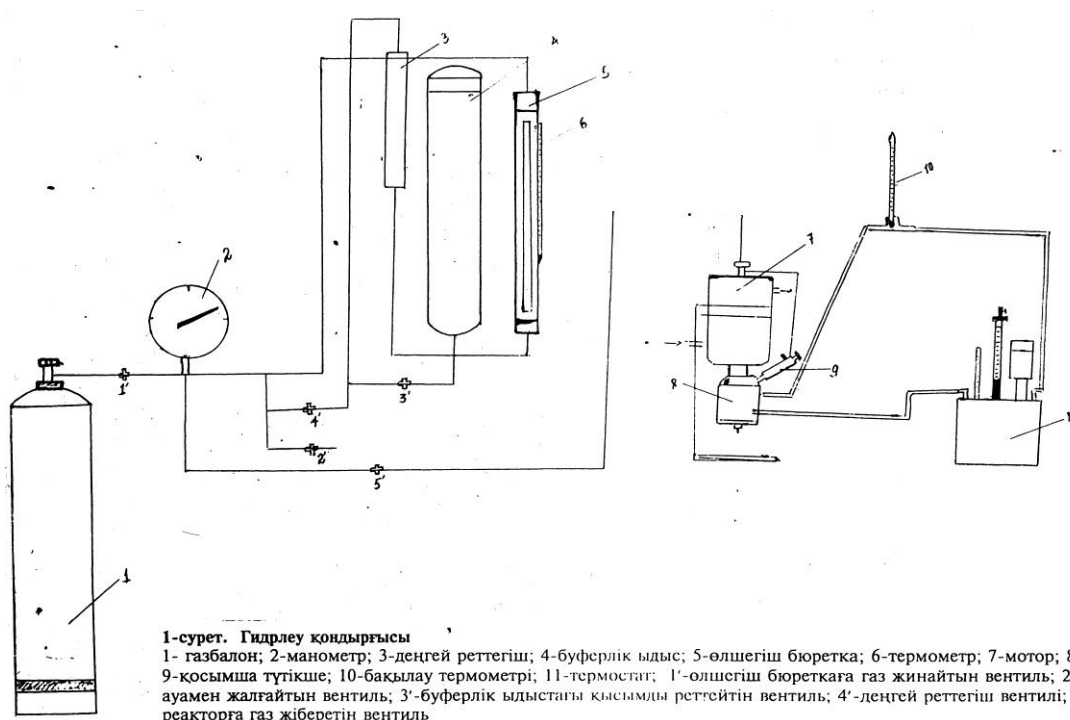
## 2 Тәжірибелік бөлім

### 2.1 Гидрлеу әдістемесі

Гидрлеу арнайы жоғары қысымды кинетикалық қондырғыда жүргізілді. Гидрлеу қондырғысының негізін жасаған Н. Е. Вишневский, кейін оған Д. В. Соколкин және Ф. Б. Бижановтар өзгеріс енгізіп, толықтырған.

Гидрлеу қондырғысы 1- суретте көрсетілген, процесті кез келген белгіленген қысым (0,1-15,2МПа) және температурада жүргізуге, сондай-ақ, бірлік уақыт ішінде сутектің жұтылу жылдамдығын өлшеуге мүмкіндік береді.

Қондырғының негізгі бөлшектері (реактор, деңгей реттегіш ыдыс және өткізгіш түтікшелер) Х18Н10Т маркалы тот баспайтын болаттан жасалған, вентилдер, нәзік реттегіштер және басқа бөлшектері Х45 болаттан жасалған.



Гидрлеу реакциясы автоклавтың ішінде жүреді, ол үшін катализатор, гидрленетін зат және еріткіш бір уақытта автоклавқа құйылып, қондырғы жүйесі үш рет сутек газымен үрленген соң толтырылады, термостат көмегімен жүйені қажетті температураға келтіріп алған соң араластырғышты іске қосылады әрі сонымен бір уақытта секундтық өлшегіш сағаты да іске қосылып сутектің жұтылу мөлшері анықталып отырады. Араластырғыш 700айн./мин жылдамдықпен бір бағытты айналып, реакцияның сыртқы кинетикалық аймақта жүруіне мүмкіндік береді [336]. Реакция температурасы 13 – 100° С аралығында термостаттың көмегімен өзгертіліп отырды, жылу тасымалдағыш ретінде су және глицерин қолданылды, бұл температураларға 0,5 -1 сағатта жеткен соң, 15 мин қойып, жүйеде  $H_2$  (газ) =  $H_2$  (ертінді) тепе-

тендіктің түзілуіне мүмкіндік берілді [7]. Су тектің қысымы 2,0 - 10,0 МПа аралығында өзгертілді.

Тәжірибелердің бір бөлігі тәжірибе үстінде үлгі алу арқылы жүргізілді. Секундтық өлшегіш сағатты қолдана отырып, бір тәжірибенің барысында 10 рет үлгі алынып олардың құрамы ГСХ –да талданды, сөйтіп гидрлеу реакциясы кезіндегі реагент концентрациясының өзгерісі анықталды.

## 2.2 Катализаторларды дайындау әдістері

Катализаторларды дайындау әдістері ұқсамаған процесстер үшін әртүрлі болады. Үнемі қолданылатын әдістерді мынадай үш топқа бөлуге болады: а) гель түрінде дайындау және тұндыру; б) тасымалдағыштарға белсенді компоненттерді отырғызу; в) бастапқы затпен араластыру негізінде дайындау. Бұлардың ішінде көбірек қолданылатыны алдыңғы екі түрлі әдіс [18].

Метал катализаторларының қатысында жүретін каталитикалық реакцияларда металдың бөлшектерінің ішкі қабаты реакцияға түсетін молекулаларға өз әсерін жеткілікті деңгейде көрсете алмайды. Сондықтан металдың жұмсалып мөлшерін үнемдеу, катализаторлардың бетін ұлғайтып оның дисперстілігін арттыру мақсатында, сондай-ақ, металдың қайта кристалдануынан немесе оның бірігіп қалуынан сақтану үшін оны тасымалдағыштарға отырғызады. Ол үшін көбінесе осы металдың оңай еритін тұздарының еріткіштерін тасымалдағыштарға сіңіріп жалғасты қыздырады және оны тотықсыздандырады [8].

Біз ұзақ жылдық әдебиеттерге талдау жасай отырып [337], бензолды гидрлеуде ең белсенді катализатор саналатын родий металын таңдап алдық, сондай-ақ оның хлорлы тұзының дымқылдық сиымдылығына негізделіп Сокольский-Стендердің сіңіру әдісімен [8] әртүрлі көмір тасымалдағышына отырғыздық. Сіңіру кезінде судың ең аз мөлшері яғни қажетті тұздың қою ерітіндісі қолданылады.

1–3% Rh/C катализаторлары дайындалды. Тасымалдағыш ретінде әртүрлі көмір қолданылды: 1) сибунит; 2) БАУ – қайыңның активтендірілген көмірі; 3) КАУ – жеміс сүйегінің активтендірілген көмірі, атап айтсақ, сибунит –Г. К. Боресков атындағы Катализ институтында арнайы жасалған көмір тасымалдағышы, ол арнаулы циклоннан өткізіліп механикалық қысымға төзімді тары тәрізді түйіршіктер түрінде алынған, меншікті беттік ауданы 180-250 м<sup>2</sup>/г. Соңғы екеуі өндірістік түрінде қолданылды. Бұл тасымалдағыштармен салыстыру үшін Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> және MgO қатарлы әдеттегі бейорганикалық тасымалдағыштар да қолданылды.

Тасымалдағыштар ағат ұнтақтағышта ұсатылып, өнімділік факторы бірге жақын деп есептелінген фракциясы қолданылды. Тасымалдағыштың алынған фракциясы кварц пеште 450°C азот атмосферасында 4 сағат қыздырылды, екінші күні массасы өлшеніп, оған сәйкесті мөлшердегі RhCl<sub>3</sub> · 4H<sub>2</sub>O тұзы суда ерітіліп, мұқият араластырыла отырып құйылып, екінші күнге қалдырылды. Кептіргіш пеште 100 °C шамасында 4 – 6 сағат бойы қайта-қайта араластырылып кептірілген соң түнге қалдырылды. Дайындалған катализатор, екі түрлі күйде қолданылды: а) алдын ала кварц пеште 250 °C

сутек ағысында 4 сағат бойы тотықсыздандырып, суыған соң азот ағысында 15 минут шамасында үрленіп, азот атмосферасында түнге қалдырылған; б) автоклавта тәжірибе басталудан бұрын тәжірибе температурасында тотықсыздандырылған күйде.

### **2.3 Катализаторды модифицирлеу әдісі**

Модифицирленген катализаторды дайындау үшін 1–3% Rh/КАУ дайын катализаторларына пара молибдат аммоний гидрат  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot \text{H}_2\text{O}$  тұзын суда ерітіп катализатор массасынан 0,01; 0,02; 0,03% болатындай етіп сіңіру әдісі арқылы отырғызылды.

### **2.4 Гидрленетін қосылыстар мен еріткіштерді дайындау**

Гидрленетін қосылыстар ретінде химиялық таза бензол, толуол, ксилол, кумол және риформинг бензиннің фракциялары қолданылды. Гидрлеу жүргізуден бұрын гидрленуші заттар атмосфералық қысымда жәй ректификациялау әдісімен тазартылды. Олардың тазалығы хроматографиялық әдіспен сондай-ақ сыну көрсеткіші және қайнау температурасы арқылы бақыланды.

Ертінді ретінде алдын ала айдалған этаноль, октан және дистильденген су қолданылды.

Тәжірибе нәтижелерін стандарттау үшін еріткіштің 40мл, гидрленуші заттың 2 – 4мл мөлшері алынып, бензиннің құрамындағы бензолдың ТМД елдеріндегі көлемдік процентіне сәйкестендірілді.

Бензинді дайындау үшін: октан саны 98 болған Шымкент бензинінің (RP) тығыздығы анықталды яғни  $7,53 \times 10^5 \text{ г/м}^3$ . Атмосфералық айдау әдісі арқылы 40-60°C, 60-95°C, 95-122°C, 122-150°C, 150-200°C қатарлы бес фракцияға бөлініп әрбір фракцияның тығыздығы және бастапқы бензиннен ұстаған проценттері(масс.) есептелді.

### **2.5 Физика–химиялық зерттеу әдістері**

#### **2.5.1 Анилин нүктесі әдісі**

Анилин нүктесі – тең көлемдегі анилинде зерттелетін мұнай өнімдері толығымен еріп гомогенді ерітіндіге айналатын ең төменгі температура[12]. Көмірсутектердің әртүрлі тобының анилиндегі ерігіштігі ұқсамайды. Мұнай өнімдерінің (бензин, керосин, дизель отыны) анилин нүктесі олардың құрамына тікелей байланысты болады. Анилин нүктесі қанша жоғары болса, құрамында парафин көбірек, керісінше болғанда, ароматты қосылыстар көбірек екендігін көрсетеді.

Анилин нүктесін анықтаудың кең таралған өлшемді әдісі тең көлемдік әдіс (ГОСТ 12329 -77) болып табылады [12]. Бұл әдіс төмендегідей: Пробиркаға 3 мл анилин және сондай мөлшерде зерттелетін мұнай өнімін құяды, оны термометр және араластырғыш өткізілген қақпақпен жабады, сосын диаметрі үлкенірек екінші пробирканың ішіне бекітеді. Жиналған құрылғы баняға орналастырылады. Баняны 1 – 3°C/мин жылдамдықпен (пробирканың ішін араластыра отырып) жылитындай етіп, толығымен тұнық ерітінді түзілгенше

қыздырады, осыдан кейін, 0,5 – 1,0°C/мин жылдамдықпен лайланудың алғашқы белгісі көрінгенге дейін суытады. пробирка ішіндегі зат толығымен тегіс лайланған кездегі температура анилин нүктесі болып есептеледі Анилин нүктесіне негізделіп, бензиннің құрамындағы ароматты қосылыстардың мөлшерін анықтау үшін, бастапқы және ароматты қосылыстардан тазартылған бензиннің анилин нүктесін жеке-жеке анықтап, олардың айырмасын кестеде берілген сәйкесті тәжірибелік мәндермен салыстыру арқылы табуға болады.

Ароматсыздандыру әдісі: 250 мл бөлгіш воронкаға 30 мл бензин және 30 мл 98% ( $\pm 1$ ) күкірт қышқылын құйып 10 мин шайқайды. Егер қоспа қатты қызып кетсе, цилиндрді кранның астында суытады. Шайқау барысында қайта-қайта қақпағын ашып, ішінде пайда болған газды шығарып отыру қажет. Қоспаны тұндырып, астыңғы бөлігіндегі қышқылды шығарып тастайды, Бензинді 10% натрий сілтісімен сосын дистилденген сумен бейтараптанғанша жуады. 5 мин тұндырған соң суды төгіп, бензинді калций хлоридімен құрғатады (6 сағаттан кем болмау керек) [12].

#### 2.5.2 Бастапқы және соңғы өнімдер құрамын ГСХ әдісімен анықтау

Гидрлеудің бастапқы және соңғы өнім құрамы «Chrom-4» хроматографында газ-сұйықтық хроматография әдісімен анықталды. Хроматографиялық бағана ұзындығы 3 метр диаметрі 3,0 мм келетін өлшемі 0,20–0,25 мм сорбенттермен толтырылған тот баспайтын болаттан жасалған.

Жылжымайтын фаза 15% Apiezon L хромосорб Q –ға төмендегі әдіспен сіңірілді: есептелген мөлшердегі Apiezon L хлороформда ерітілді. Дөңгелек түпті колбаға белгілі мөлшердегі тасымалдағыш салынып, үстіне белсенді фазаның дайындалған ерітіндісі құйылып, қайта-қайта араластырылып 2 сағат қойылды. Сосын су көлшігінде үздіксіз араластырып қыздыру нәтижесінде еріткіш буландырылды. Кептірілген фазамен бағана толтырылды. Газ тасымалдағыш – гели. Зерттелетін үлгі хроматографтың буландырғышына арнаулы микрошприц көмегімен жіберілді.

Зерттелетін үлгінің бағанаға берілген сәтінен хроматограммада шыңның максимумы шыққанға дейінгі уақыт – қоспаның осы компонентінің кідіру мерзімі деп аталады. Бірдей жағдайда жүргізілген тәжірибелерде әрбір зат үшін оның кідіру мерзімі тұрақты болады. Жеке қосылыстарды анықтау осы кідіру мерзіміне негізделіп жүргізілді.

Реакция өнімдерін анықтауда балқымалы- ионданған детектор қолданылды.

Алынған нәтижелерді өңдеу әдістерін автоматтандыру үшін, хроматографқа арнаулы «ЭКОХРОМ» программалы –аппаратты комплексі орнатылған, бұл РФ -ның №16616–97 (ТУ5Е2.148.003–97) өлшеу әдісі бойынша мемлекеттік тіркелген, сондай-ақ сигналды және интенсивтілікті компьютерге автоматты тіркеп, ауданды өлшемдеу немесе ішкі стандарттау әдісі бойынша талдау жүргізуге мүмкіндік беретін құрал.

#### 2.5.3 Катализатордың меншікті беттік ауданын анықтау

Катализатордың меншікті беттік ауданы АҚШ-тың «AccuSorb» фирмасы жасаған қондырғысында азотты төмен температурада адсорбциялау арқылы БЭТ әдісімен анықталды.

БЭТ әдісі – Brunauer –Emmett – Teller ұсынған, меншікті беттік ауданын анықтайтын, үнемі қолданылып келе жатқан әдістердің бірі. БЭТ әдісі бойынша белгілі мөлшердегі газдың тасымалдағыш бетіне адсорбцияланудан бұрынғы және кейінгі көлемдік (немесе массалық) айырмашылығына негізделіп, адсорбцияланған газдың мөлшерін есептеу арқылы меншікті беттік ауданын анықтайды [338].

Зерттелмек болған үлгінің жалпы бет ауданы  $S$  ( $\text{м}^2/\text{г}$ ) төмендегі формуламен анықталады

$$S = \alpha_m N \omega \quad (2)$$

мұнда,  $\alpha_m$  – моноқабаттық адсорбция мөлшері (мкмоль/г),  $N$  –  $6.10^{17}$  (молек/мкмоль),  $\omega$  – молекуланың жанама(отыратын) бет ауданы,  $\text{м}^2$ .

Әдетте азоттың  $-196^\circ\text{C}$  кезіндегі жанама бет ауданы (бір азот молекуласының жанама бет ауданы)  $0,162\text{нм}^2$  қолданылады.

Катализатордың меншікті беттік ауданын анықтау үшін, алдымен үлгі 2 сағат бойы  $200^\circ\text{C}$ -та вакуумда газдан тазартылады, содан соң адсорбция жүргізіледі.

#### 2.5.4 Рентген фотоэлектрондық спектр (РФЭС) әдісі

Әртүрлі көмір тасымалдағышына отырғызылған родий катализаторлары рентген- фото- электрондық спектр (РФЭС) әдісі арқылы зерттелді. Мұндай спектр әдісі зерттелетін үлгіні фотонмен әсер еткенде, ұқсамаған атом қабатынан ұшырылып шығарылған фотоэлектрондарды бақылауға негізделген. Электрондар сыртқы қабаттардан жақсы ұшырылады, тереңдік артқан сайын ұшырылуы көрсеткіштік деңгейде төмендейді. Электрондардың атом бойындағы байланыс беріктігіне қарай, олар әртүрлі кинетикалық энергиямен ұшып шығады. Осы шама бойынша қай элемент екендігіне тұжырым жасалынады. Электронның интенсивтілігін  $x$  -өсі, фотоэлектрондардың байланыс энергиясын  $y$  -өсі етіп спектр түсіруге болады. Әрбір элементтің сипаттық шыңы (атомдық рет нөмірімен байланысты) болатындықтан, соған негізделіп сапалық және жартылай сандық анализ жасауға болады.

Фотонның келу көзі болып  $h\nu$  130 – 1500 эВ (РФЭС) аралығындағы жұмсақ рентгендік сәуле немесе  $h\nu$  6 – 40 эВ аралығындағы газ күйдегі лампа (УФЭС) қолданылады. Электрондарды қоздыру үшін синхротрондық сәулелену қолданылуы да мүмкін.

РФЭС әдісі катализаторды зерттеудегі маңызды әдістердің бірі болып ол арқылы катализатор бетінің құрамын, валенттік күйін, байланыс энергиясын анықтауға болады, катализатордың белсенділік центрінің мәнін және улану механизімін анықтауда өте тиімді. РФЭС әдісімен сутектен басқа барлық элементтерді анықтауға болады,

Біздің катализаторларымыздың РФЭ-спектрлері ES-300 (KRATOS Analytical) фотоэлектронды спектрометрінде жүргізілді. РФЭС көмегімен

катализатордың беткі қабатындағы элементтердің сапалық және сандық анализі, элементтердің химиялық күйі зерттелді. Түсіру үшін монокроматорсыз рентген сәулесінің көзі пайдаланылды. Mg K $\alpha$  сәулесінің энергиясы 1253.6 эВ құрады. Энергетикалық шкаланың калибровкасы 84.0 эВ тең Au4f<sub>7/2</sub> байланыс энергиясы бойынша жүргізілді. Үлгі алдын ала яшмадан жасалған келіде үгітіліп барып екіжақты жабысқақ лента көмегімен призмалық ұстағышқа жағылды.

Үлгі бетінің химиялық құрамын сапалық анықтау үшін, диапазоны 0 – 1100 эВ болатын жинақтамалық спектрлер қолданылды. Бұл кезде қажетті сезімталдық максимумына сәйкес энергетикалық мүмкіндігі бар спектрометрдің энергия өткізгіштігі HV – 50 эВ, ал жылжу қадамы – 1 эВ жағдайында талданды.

Үлгі бетінің сандық құрамы мен элементтердің химиялық күйін айқындау үшін тар аумақтағы сигналдар түсірілді. Бұл кезде қолданылған спектрометрдің энергия өткізгіштігі HV -25 эВ, ал жылжу қадамы - 0,1 эВ.

Үлгі құрамының сандық анализі РФЭ спектрлеріндегі жіңішке жолақтарға сәйкес интегралды интенсивтілігін есептеу негізінде жүргізілді. Әрбір ASF элементінің атомдық сезімталдығына түзету енгізілді.

Соңғы спектрлер суреті мен мәліметтерді алу үшін “ Easy Plot” (Windows үшін) стандартты графикалық пакеті пайдаланылды. Бұл пакет көмегімен спектрлерді калибровкалау мен өлшемдеуге болады, спектр қисықтарын түзетуге және олардың аудандарын есептеуге, сонымен бірге спектрлер айырмасын бөлектеп көрсетуге мүмкіндік береді. Спектрлерді компоненттердің шыңдарын бөліп көрсету үшін “WinCalc” бағдарламасы қолданылды.

### 2.5.5 Электронды микроскопиялық зерттеулер

Катализаторлардың макрофизикалық құрылыстарын зерттеуде оптикалық және электрондық микроскопия әдістері қолданылады. Оптикалық микроскоптардың айқындық деңгейі төмен, әдетте 1 $\mu$ м- ден(1  $\mu$ м = 1000нм) жоғары бөлшектерді ғана бақылай алады, белсенді метал катализаторларының кристалдары 1-10нм арасында болғандықтан оптикалық микроскоппен анықтау мүмкін емес. Электрондық микроскопта, жоғары қысымда (70 – 110 kV) электрондық мылтықтан атылып шыққан жоғары жылдамдықты электрондар ағысы энергия көзі болады, олардың толқын ұзындығы қысқа, айқындық қабілеті 0,5нм жетеді. Электрондық микроскоптардың түрі көп, ең көп қолданылатыны ПЭМ (өткергіш сәулелі электрондық микроскопия) және СЭМ(сканерлік электрондық микроскопия). ПЭМ қолданған кезде үлгі өте жұқа (100нм) болғанда ғана айқын сурет алуға болады. СЭМ арқылы қатты үлгінің тіпті кесек күйдегі үлгінің бетінен кескін түсіруге болады.

Шағылысқан сәулелі электрондық микроскопия (РЭМ) электромагниттік өрістің көмегімен меңгерілетін алдын ала қалыптастырылған жіңішке электрондар ағысын пайдалануға негізделген. Электрондар шоғыры зерттелетін үлгінің бетінен біртіндеп өтеді. Электрондар шоғырының әсерінен зерттелетін заттың құрамына және құрылысына тән бір қатар сипаттық процестер жүреді. Бұлардың қатарына біріншілік электрондардың таралуы,



екіншілік электрондардың босатылуы, қуыстықта электрондардың пайда болуы (жұқа нысана болған жағдайда), сипаттық сәулеленудің пайда болуы қатарлылар жатады. Бұл процестер белгілі бір аумақта яғни үлгінің ішкі генерация аумағында жүз береді, сөйтіп, оның көптеген қасиеттерін (құрамын, бетінің топографиясын, кристаллографиялық бағытын, т.б.) анықтауға қолданылады.

Электрондар ағысы қатты денемен әрекеттескенде, бірнеше түрлі сәуле пайда болады –екіншілік және қайтымды электрондар; нысанадан өткен (егер ол жұқа болса) электрондар; Рентгендік сәулелену. Осы сәулелердің кез келгені электрлік белгілерді беріп сәйкесті детекторға тіркеледі. Үлгі бетінің кескінін түсіру үшін, екіншілік, қайтымды және жұтылған электрондар пайдаланылады. Сәуленің бұлардан басқа түрлері РЭМ-микроскопиясында ақпараттардың қосымша көзі ретінде қолданылады.

Бұл жұмысымызға қатты үлгінің бетінің морфологиясын зерттеуге арналған, 8x –тен 300 000x дейін үлкейте алатын JSM-6460 LV (JEOL) шағылысқан сәулелі электрондық микроскопия (РЭМ) қолданылды. Ол камерадан және микроскопияны меңгеретін жүйеден құралған. Камера электронды-оптикалық жүйеден тұрады. Электрондар ағысы вольфрамды катодтан және электрондардың ағысын энергиясы 0,3 –тен 30 кВ дейін реттейтін үйлестірушіден құралған. РЭМ арнайы компьютермен жабдықталған, кескінді бақылаудан оны қатты дискке жазғанға дейінгі барлық жұмыс осы компьютер арқылы басқарылады.

### **Тараудан қысқаша қорытынды**

Гидрлеу реакциясын жүргізу үшін жоғары қысымды кинетикалық қондырғы қолданылды. Бұл қондырғы реакция барысында кез-келген уақытта катализаттан үлгі алып, оның құрамына талдау жасауға мүмкіндік береді. Катализат құрамы ГСХ арқылы зерттелді. Хроматографтың жылжымайтын фазасы 15% Apiezon L хромосорб Q –ға сіңірілу арқылы дайындалған. Катализаторлар,  $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  тұзын сибунит, БАУ, КАУ көмір тасымалдағыштарына сіңіру әдіспен жүзеге асырылды. Катализаторды модифицирлеу – дайындалған 1% және 3% Rh/C катализаторларына пара молибдат аммоний гидрат  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot \text{H}_2\text{O}$  тұзын суда ерітіп катализатор массасынан 0,01; 0,02; 0,03% болатындай етіп сіңіру арқылы дайындалды. Катализаторлардың меншікті беттік ауданы БЭТ әдісімен анықталды. РФЭС көмегімен катализатордың беткі қабатындағы элементтердің сапалық және сандық анализі, родийдің тасымалдағыш бетіндегі химиялық күйі зерттелді. РЭМ әдісі арқылы катализатордың құрамын, бетінің топографиясы, кристаллографиялық бағыты анықталды.

### 3 Зерттеу нәтижелері мен талқылаулар

Соңғы жылдары бензолды гидрлеу реакциясын жеңіл жағдайда жүргізуге қабілеттілігіне байланысты әртүрлі тасымалдағыштарға отырғызылған родий катализаторлары адамдардың қызығушылығын тудыруда. Әртүрлі тасымалдағыштардың ішінде активтендірілген көмір тасымалдағыштары олардың жоғары беттік ауданына және бетінің бейтараптық (қышқылдық – негіздік) қасиетіне байланысты жоғары белсенділікке және талғампаздыққа ие.

Өндірісте ағаш материалдарын немесе көмірді құрғақ айдаған соң белгілі пішінге және жоғары адсорбциялау қабілетіне ие активтендірілген көмір алады. Активтендірілген көмірдің негізгі құрамы көміртек, одан сырт, H, O, N, S және күл болады, бұлардың мөлшері аз болса да, активтендірілген көмірдің қасиетіне белгілі деңгейде әсер етеді, әсіресе, активтендірілген көмірді катализатор және катализатордың тасымалдағышы ретінде қолданған кезде, бұл микро құрамның рөлі арта түседі [339].

Активтендірілген көмір графит тәрізді құрылысқа ие. Графиттің кристалдары көп қабатты болып, әрбір қабатта бір көміртек атомы көршілес үш көміртек атомымен үш ортақ валенттік байланыс түзеді, қалған бір электрон еркін күйде болады, қабаттар арасы Ван-дер-Ваальс күшімен бірігіп тұрады, яғни графит ортақ валенттік, металдық және молекулалық кристалдар арқылы бірігеді. Бұрын адамдар, ағаш көмірінен активтендірілген көмірді аморфты күйде деп қарап келген, бірақ, рентген сәулесінің дифракциясы әдісі арқылы зерттеу нәтижесінде, көптеген аморфты деп қаралған заттардың микро кристалдық құрылысқа ие болатындығы дәлелденген, демек, активтендірілген көмір де микро кристалдыққа ие, оның кристалдық жазықтығы болады, көміртек атомы алты жақты тор түрінде тізіліп, әрбір көміртек атомы бір бұрышты иелеп, қалған үш көміртекпен ортақ валенттік байланыста болады, микро кристалдардың үлкен-кішілігі көмірлену температурасына және шикізаттың құрамымен құрылысына тәуелді болады. Активтендірілген көмірдің құрамындағы C – C ара қашықтығы 0,139 – 0,141 нм, бензолда 0,139 нм, графитте 0,142 нм, сондықтан активтендірілген көмірдің құрылысын бір түрлі ароматты сақинамен дұрыс алты жақты сақинадан құралған 5 – 15 қабатты болымсыз кристалдық құрылысқа ие деген көзқарастар бар, жазықтықтың орташа кеңдігі графитпен бірдей 2,0 – 2,5 нм, бірақ әрбір қабат арасындағы бастық графитпен бірдей емес, графитте 0,335 нм болса, активтендірілген көмірде 0,35 – 0,37 нм. Активтендірілген көмірді 300 - 800°C дейін қыздырғанда, бетінде қышқылдық топтар, ал 800 - 1000°C дейін қыздырғанда негіздік топтар пайда болады, демек, активтендірілген көмірдің бетінде қышқылдық – негіздік топтар болады. Сондай-ақ, дайындау әдістері ұқсамаған жағдайда, түрліше меншікті беттік ауданға ие активтендірілген көмір алуға болады. Кейбіреулерінің меншікті беттік аудандары  $2000\text{ м}^2$  –ден де асып кетеді. Таза көмірдің беті полярсыз болуы тиіс, бірақ активтендірілген көмірдің бетінде бірқыдыру C – O комплекстері болғандықтан олардың беттері полярлық қасиет көрсетеді. Бұл комплекстерден сырт, аз мөлшерде H, O, N, S және галогендердің комплекстері де болады [339].

Активтендірілген көмірді көптеген шикізаттардан дайындауға болады. Дайындау әдістері де ұқсамайды, сондықтан олардың түрлері біршама көп.

Біз тәжірибемізге үш түрлі көмір тасымалдағыштарын тандап алдық. Атап айтқанда, 1) сибунит; 2) БАУ – қайыңның активтендірілген көмірі; 3) КАУ – жеміс сүйегінің активтендірілген көмірі қолданылды.

Сибунит соңғы жылдары дамып келе жатқан кеуекті көміртек-көміртек композициялық материалы, онда графиттің (химиялық тұрақтылығы және электр өткізгіштігі) сондай-ақ активтендірілген көмірдің (жоғары беттік ауданы және адсорбция сиымдылығы) қасиеттері жинақталған. Ол жоғары мезопорлы сиымдылығымен және меңгеруге ыңғайлы тар кеуек өлшемдерімен ерекшеленеді. Жақын жылдардан бері сибунит жоғары беттік ауданы мен қышқылдық негіздік ортадағы химиялық бейтараптылығына әрі күтілмеген қосымша өнімдерді туындататын күшті қышқылдық ортасының болмауына байланысты қолданыс таба бастады. Біз Г. К. Боресков атындағы Катализ институтында арнаулы циклоннан өткізіліп механикалық қысымға төзімді тары тәрізді түйіршіктер түрінде алынған сибунитті қолдандық, меншікті беттік ауданы  $180-250 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Rh/графит катализаторын құрамында эпокси тобы бар ароматты қосылыстарды гидрлеуге қолданып оны  $\text{Rh}/\text{C}_{\text{акт}}$  катализаторымен салыстырып зерттеген мәлімет бар [267], Rh/графит катализаторы ароматты сақинаны гидрлеуде жоғары белсенділік көрсетіп қана қоймай, эпокси тобын  $\text{Rh}/\text{C}_{\text{акт}}$  мен салыстырғанда көп мөлшерде сақтап қалатындығы анықталған.

Қайыңның активтендірілген көмірі БАУ өндірістік түрінде қолданылды. Әдебиеттерде ағаш көміріне отырғызылған родий катализаторымен ароматты қосылыстарды гидрлеу туралы мәлімет берілген [266], Онда родий нанобөлшектерінің формасының каталитикалық белсенділікпен талғампаздыққа әсері антраценді гидрлеу реакциясында зерттелген, яғни тетраэдрлі нанобөлшектердің белсенділігі шар тәрізді және коммерциялды Rh/C катализаторларынан сәйкесті 5,8 және 109 есе жоғары екендігі анықталған. Жеміс сүйегінен активтендірілген көмірге отырғызылған родий катализаторы туралы мәліметтерді кездестірмедік.

Бұл жұмысымызда біз родийді жоғарыда айтылған көмір тасымалдағыштарына отырғызып бензолды гидрледік. Бұл тасымалдағыштармен салыстыру үшін  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  және  $\text{MgO}$  қатарлы әдеттегі бейорганикалық тасымалдағыштарын да қолдандық. Сондай-ақ, РФЭС әдісі арқылы родийдің көмір тасымалдағыштарының бетіндегі күйін анықтап, катализатордың белсенділігіне әсерін зерттедік. Катализаторларымызды молибденмен модифицирленген түрінде қолдандық.

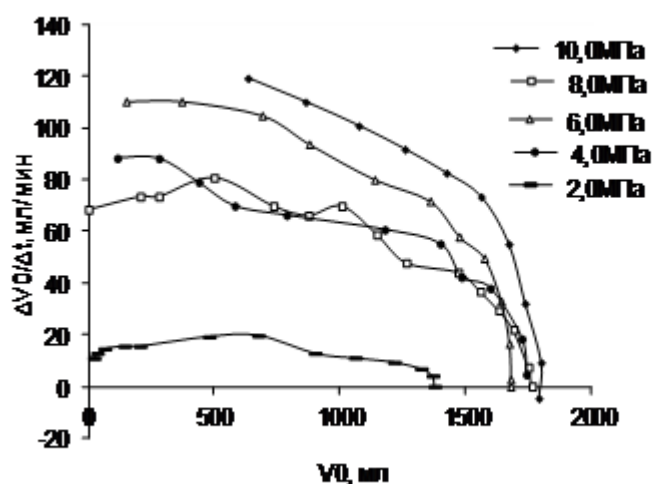
### **3.1 Бензолды 3% Rh/сибунит катализаторында гидрлеу және оның кинетикалық параметрлері**

Бензолды гидрлеу реакциясы ерекше көмір тасымалдағышы сибунитке отырғызылған родий катализаторының қатысуымен, температура және қысымды кең ауқымда өзгерту арқылы, катализатордың әртүрлі мөлшері,

бензолдың әртүрлі концентрациясы және әртүрлі еріткіштерде жүргізілді. Температура максимумының кинетикалық заңдылығы айқындалды. Кинетикалық моделі дамытылды әрі тәжірибелік сандарымен сәтті түрде салыстырылды.

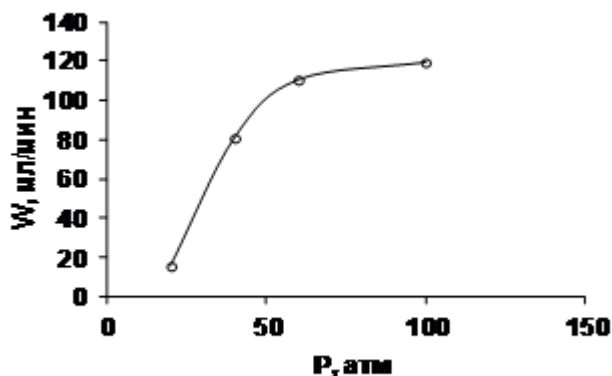
3.1.1 Бензолды 3% Rh/сибунит катализаторында гидрлеу реакциясына сутек қысымының әсері

2-суретте, 0,3 г 3 % Rh/сибунит катализаторында, температура 80°C, ерітінді ретінде этанолды қолданып, әртүрлі сутек қысымында 2 мл бензолды гидрлеу реакциясының кинетикалық қисықтары анықталды.



Сурет 2— 80°C, 3 % Rh/сибунит катализаторында, этанолда, әртүрлі сутек қысымында бензолды гидрлеудің кинетикалық қисығы, 2мл бензол, 40мл этанол, 0,3г Кт

Бұл кинетикалық қисықтан бензолдың гидрлену жылдамдығына сутек қысымының әсерін көрсететін суретін салсақ, төмендегідей болады (3-сурет). Сутек қысымын 2,0-дан 10,0 МПа көтергенде реакция жылдамдығы 6,0 МПа дейін тез өседі де, 6,0-тан 10,0 МПа аралығында өсу бәсеңдейді. Алынған нәтижелерден реакцияның сутек бойынша дәрежесі 6,0 МПа дейін біріншіге жақын болса, 6,0-тан 10,0 МПа дейін нөлге жақын екені анықталды.



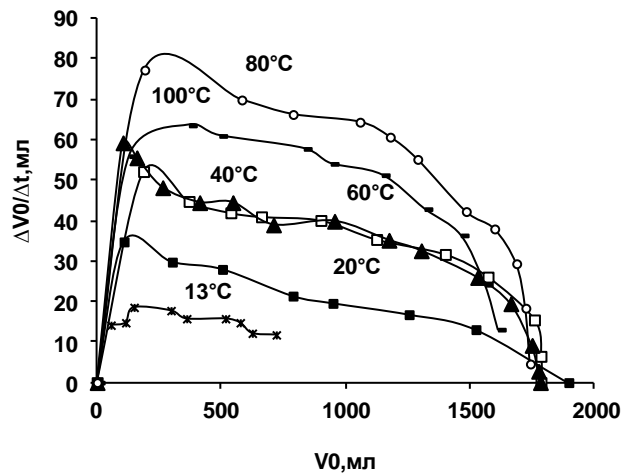
Сурет 3 – 3 % Rh/сибунит катализаторында, 80°С, этанолда бензолды гидрлеу реакция жылдамдығының сутек қысымына тәуелділігі, 2 мл бензол, 40 мл этанол, 0,3 г Кт

Сұйық ерітіндіде гидрлеу реакциясында сутек қысымының өзгеруіне байланысты реакцияға түсуші молекулалардың беттегі концентрациясының қатынасы және бетте сутектің пайда болу жиілігі өзгереді, нәтижесінде, процестің шектеуші сатысы және реакция механизмі өзгереді. Қысым көтеріліп белгілі бір мөлшерден асқан соң реакция жылдамдығының артуының тұрақты шамаға айналуын бетте реакцияға түсуші зат бөлшектері берік адсорбцияланып қалуымен түсіндіруге болады.

Ерітіндідегі гидрлену жылдамдығы көптеген жағдайда тек белгілі бір аралықта ғана сутектің қысымына тура пропорционал болады. Сутек қысымының жоғарылауына байланысты оның газ-сұйықтық шекарасының арасына ену мүмкіндігі артады әрі сутектің сұйықтықтағы ерігіштігі жоғарылайды. Реакция жылдамдығының артуы тоқтайтын қысым мөлшері гидрленетін қосылыстың табиғатына, температураға, катализаторға және еріткіштің табиғатына байланысты болады. Бензолдың гидрлену жылдамдығы рутений катализаторында 15,0 МПа -ға жеткенде тұрақты шамаға айналатыны мәлім [1].

### 3.1.2 Бензолды 3% Rh/сибунит катализаторында гидрлеу реакциясына температураның әсері

4-суретте 4,0 МПа қысымда әртүрлі температурадағы кинетикалық қисықтар көрсетілген. Температура 13-тен 80°С дейін жоғарылағанда, реакция жылдамдығы да өсетіні байқалады, ал одан әрі 100°С дейін температураны көтергенде реакция жылдамдығы төмендеді. Бұдан сутектің жұтылуының температураға тәуелділігі жоғары екендігін байқауға болады, қисық температура аумағында максимумнан өтеді.

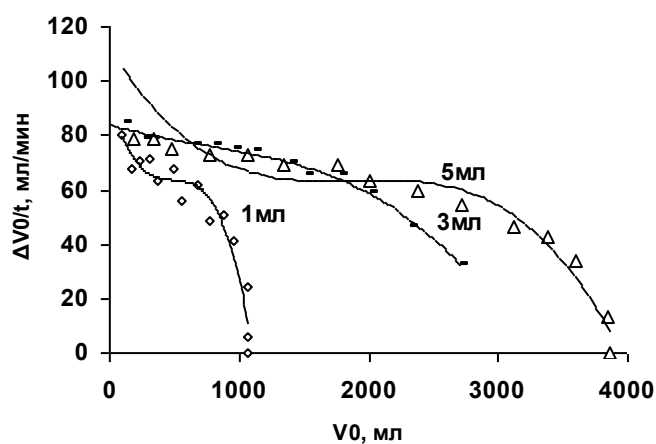


Сурет 4 – 4,0 МПа, 3 % Rh/сибунит, этанолда әртүрлі температурада бензолды гидрлеудің кинетикалық қисығы, 2 мл бензол, 40 мл этанол, 0,3 г КТ

Активтену энергиясын есептегенде  $E_{ак} = 11,951$  кДж.

### 3.1.3 Бензолды 3% Rh/сибунит катализаторында гидрлеу реакциясына бензол концентрациясының әсері

5-суретте 4,0 МПа мен 80°C әртүрлі бензол мөлшері алынған кездегі кинетикалық қисықтар көрсетілген. Бастапқы жылдамдықтардың бензолдың мөлшерінің артуына ілесіп өзгермеуіне негізделіп, реакция дәрежелігі бензол бойынша нөлге жақын деп тұжырымдауға болады.



Сурет 5 – 80°C, 4,0 МПа, 3% Rh/сибунитте, этанолда, бензолдың әртүрлі мөлшерін гидрлеудің кинетикалық қисығы, 40 мл этанол, 0,3 г КТ

Бұдан реакция жылдамдығының ароматты қосылыстардың концентрациясына тәуелсіз, яғни бензол үшін реакция дәрежелігі нөл екендігін

көруге болады. Бұдан бұрын да сұйық фазада VIII топ метал катализаторларымен басқа ароматты көмірсутектерді гидрлегенде де осыған ұқсас нәтиже алынған әрі концентрацияға нөлінші дәрежелі тәуелділіктің себебі осы қосылыстардың белсенді бетке күшті адсорбцияланған өте жоғары беттік концентрациясының болуынан деп қаралған [330].

### 3.1.4 Бензолды 3% Rh/сибунит катализаторында еріткішсіз гидрлеу

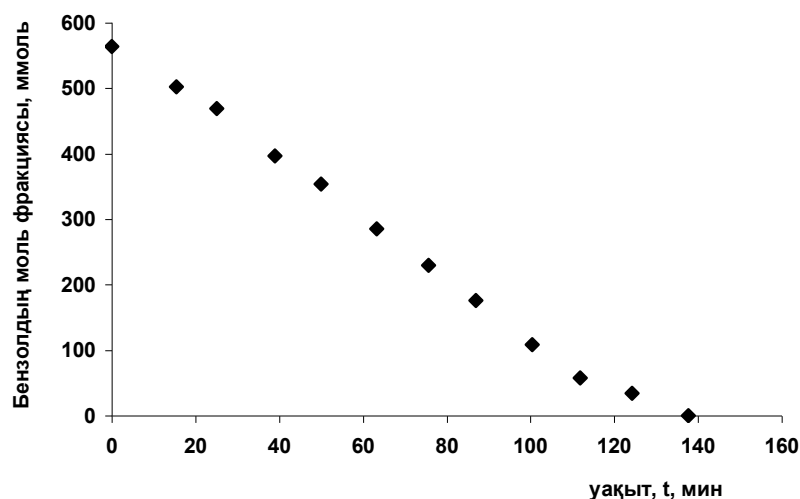
Бензолды гидрлеу процессінің кинетикалық теңдеуін анықтау үшін, гидрлеу қондырғысының мүмкіндігінен пайдаланып, реакция жүрген кезінде үлгі алып, оның химиялық құрамын ГХС арқылы анықтадық. Атап айтқанда, 50 мл бензолды еріткішсіз гидрлеп, тәжірибе барысында, белгілі уақыт аралығында 1мл мөлшерінде, реакция аяқталғанға дейін жалпы 10 үлгі алдық. Олардың құрамын анықтағандағы нәтиже 2- кестеде көрсетілген.

Кестеден гидрлеу барысында бензол мөлшерінің барған сайын азайып, 100,0–0,0 ммольға төмендеген, циклогексанның мөлшері 0,0–100,0 ммольға артқандығы анықталды (2-кесте), яғни бензолдың циклогексанға айналымы 100% болды.

Кесте 2– Бензолды 3% Rh/ сибунит 4,0 МПа мен 80°C та еріткішсіз гидрлеп, тәжірибе кезінде көзделген уақытта сынама алған нәтижелері

№	t, мин	C <sub>бензол</sub> , ммоль	C <sub>циклогексан</sub> , ммоль	ΔC/Δt
0	0,00	563,46	0,00	0,0
1	15,50	502,70	49,98	3,9
2	25,00	468,57	68,80	2,4
3	39,00	396,47	108,85	4,3
4	50,00	353,79	144,70	2,8
5	63,33	285,08	191,97	4,3
6	75,67	229,35	228,57	3,6
7	87,00	176,07	263,15	3,7
8	100,45	108,61	309,41	4,2
9	111,88	57,54	342,14	3,4
10	124,25	34,09	352,16	1,0
11	137,67	0,00	370,95	1,0

Циклогексанмен қоспасында бензолдың концентрациясы реакцияласу уақыты мен жоғары конверсиялық деңгейде түзу сызықты тәуелділік көрсетеді( б-сурет), яғни нөлдік деңгейден бастап біршама жоғары деңгейге жетеді.



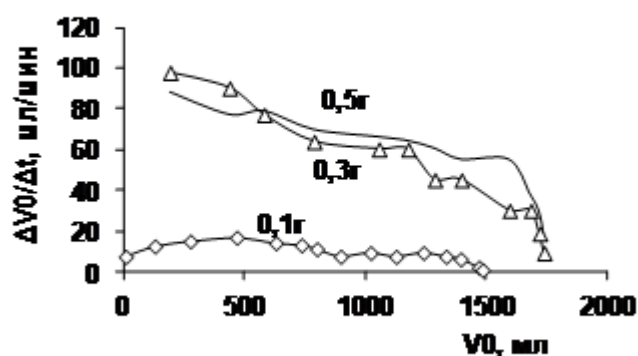
Сурет 6– Бензолды еріткішсіз гидрлеу, 4,0МПа, 80°С, 50мл бензол,0,3г 3% Rh/сибунит

Реакция барысында катализатта тек қана бензол мен циклогексан бар екені анықталды. Осы нәтижелермен бензолдың гидрленуінің математикалық үлгісі жасалды, сонымен қатар, процестің жеке сатылары анықталды.

3.1.5 Бензолды 3% Rh/сибунит катализаторында гидрлеу реакциясына катализатор мөлшерінің әсері

7-суретте катализатор мөлшерін өзгерткен кездегі кинетикалық қисықтар келтірілген. Катализатор мөлшерін 0,1г - 0,3г дейін көбейткенде реакция жылдамдығы да өсетіні байқалады. Бұл реакцияның сыртқы кинетикалық аймақта жүргенін дәлелдейді, кинетикалық аймақта реакция жылдамдығы катализатор массасының өсуіне байланысты түзу сызықты артады. Ал катализатор мөлшерін 0,3 -тен 0,5 г дейін арттырғанда жылдамдықтың өсуі көрінерліктей емес. Біздің реакторымыздың турбиндық араластырғышы барлық сыртқы диффузиялық факторларды жоятындықтан реакцияның диффузиялық аймақта жүруіне мүмкіндік бермейді, әрі катализаторды дайындаған кезде, тасымалдағыш бөлшектері эффективтілік факторы бірге жақындайтындай етіп қажетті өлшемге дейін ұнтақталды, мұндай жағдайда ішкі диффузиялық факторлардың негізінен жойылатыны анық. Біздің жағдайдағы 0,3 және 0,5г катализаторда шамалас жылдамдық көрсетуін бастапқы ерітінді құрамында бензол мөлшерінің аз болғандығымен түсіндіруге болады.

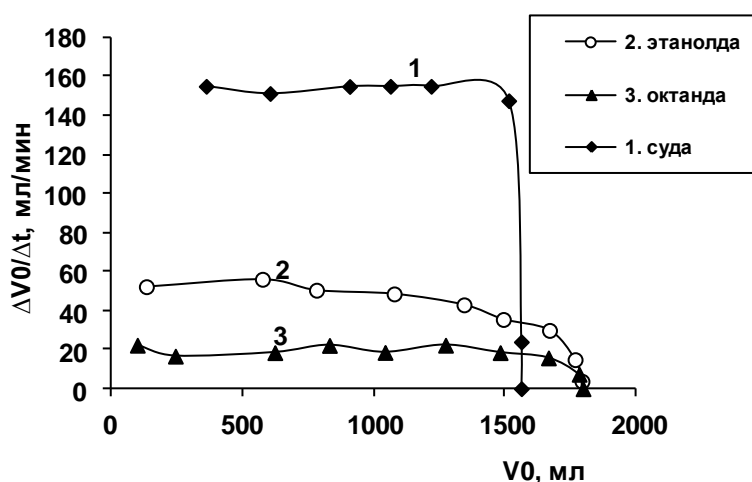




Сурет 7 – 80°C, 4,0 МПа, 3% Rh/сибунитте, этанолда, бензолды гидрлеу реакция жылдамдығына катализатор мөлшерінің әсері, 2 мл бензол, 40 мл этанол

3.1.6 Бензолды 3% Rh/сибунит катализаторында гидрлеу реакциясына еріткіш табиғатының әсері

8-суретте, әртүрлі ерітіндідегі бензолды гидрлеудің дифференциалды кинетикалық қисықтары келтірілген. Ең жоғарғы жылдамдық суда байқалады, сонан соң спиртте, ал октанда гидрлеудің ең төмен жылдамдығы байқалады. Бензол мен сутектің адсорбцияланып активтенуі полярлы ортада жеңіл өтуіне байланысты, полярлы ортада гидрлену жылдамдығы жоғары болатынын түсіну қиын емес, іс жүзінде бензол риформинг бензинде полярсыз ортада болғандықтан, біздің катализаторлар осы полярсыз ортада бензолды гидрлеуге жоғары белсенділік көрсетуі талап етіледі.



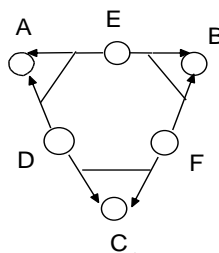
Сурет 8– 80°C, 4,0 МПа, 3% Rh/сибунитте, бензолды гидрлеу реакция жылдамдығына еріткішке тәуелділігі, 2 мл бензол, 40 мл этанол, 0,3 г Кт

Еріткіштердің диэлектрлік өткізгіштігі  $\epsilon$  каталитикалық процестің жылдамдығын белгілі деңгейде анықтайды. Мұның арасындағы тікелей байланысты анықтау оңай болмаса да, еріткіштің табиғаты екі компоненттің де адсорбциялануына, сондай-ақ, бетте белсенді форманың пайда болуына әсер

етеді. Еріткіш молекулалары мен реакцияға түсуші қосылыстар арасында сольваттардың пайда болуы соңғысының реакцияға қабілеттілігін арттыратыны даусыз [1]. Тәжірибемізде қолданылған еріткіштер су, этилспирті және октанның диэлектрлік өткізгіштігі реті бойынша,  $78,3^{25}$ ,  $24,3$ ,  $1,9^{20}$  [340], бұл сандарды 8- суреттегі тәжірибе нәтижемізбен салыстырсақ, диэлектрлік өткізгіштігі қанша үлкен болса, реакция жылдамдығы да сонша жоғары болатынын көруге болады, яғни сольваттану деңгейі суда ең жоғары, одан қалса этанолда, ең төменгісі октанда болғандықтан, бұл тәжірибе жүзіндегі реакция жылдамдығымен сәйкес келеді.

### 3.1.7 Бензолды гидрлеу реакциясының механизмі

Бензолдың гидрлену процесінің кинетикасы мен механизмі туралы көзқарастар түрліше болып келеді [1,3,5,6, 336]. А. А. Баландин өзінің мультиплетті теориясында [3] бензолдың гидрленуін геометриялық және энергетикалық сәйкестік тұрғысынан түсіндіреді. Мультиплетті теорияға сәйкес, алғашқы кезде секстетті модель ұсынылған. Метал катализаторлардың қатысында ароматты қосылыстарды гидрлеу метал бетіне ароматты сақинаның жазықтық бетімен адсорбцияланып, мультиплетті комплекс түзуі арқылы жүзеге асады. Секстетті модель бойынша, периодты жүйедегі элементтердің ішінде тек кристалдарының құрылысы гранецентрлі куб формалы немесе гексагоналды решеткалы металдар ғана (металоидтар емес) катализатор бола алады.



Сурет 9 – Бензолды метал катализаторларда гидрлеулің секстетті моделі

Мұнда А, В, С, D, E, F белсенді орталықтар.

Модель бойынша, адсорбцияланған бензол сақинасы сутектің алты атомының барлығымен біржолата (немесе бірінен соң бірі) байланыс түзгенше белсенді центрлерін жоғалтпайды.

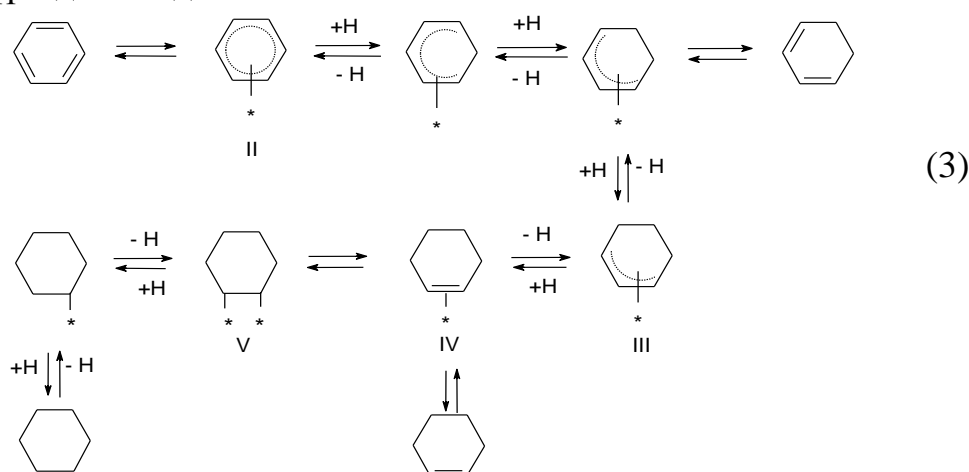
Метал катализаторындағы атомдардың атом диаметріне ( $d$ -ға) тең ең қысқа ара қашықтығы, белгілі бір аумақта болуы шарт. Бензолды гидрлеуде бұл шартты қанағаттандыратын металдар атомдарының арақашықтығы  $0,249$  нм-ден (Ni)  $0,277$  нм (Pt) аралығындағы элементтер болып табылады.

Мультиплетті теорияның энергетикалық сәйкестігі индексті топтағы атомдар арасындағы байланыс энергиясын және индексті топтағы атомдар мен катализатор атомдары арасындағы байланыс энергиясын қарастырады. Оның негізгі принцибі: эндотермиялық реакция үшін белсенді катализатор мына шартты қанағаттандыруы яғни –катализатордың адсорбциялық потенциалы  $q$  мүмкіндігінше реакцияласушы байланыстың жалпы энергиясының жартысына  $S/2$  – жуықтауы, екінші сөзбен айтқанда –

байланыстың үзілу және қайта түзілу энергиясының жартысына жақындауы қажет.

Зерттеулерге негізделгенде [6], Бензолды гидрлеу реакциясындағы лимиттеуші саты адсорбцияланған бензолдың адсорбцияланған сутектің екі атомымен өзара әрекеттесу сатысы.

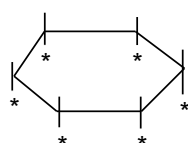
Бензолдың гидрлену реакциясында энергиялық жақтан тиімді әрі көңілге қонымдысы ХХ. Руни моделі деп қарауға болады[6]. Мұнда бензолдың гидрленуі ІІ құрылысының ортааралық өнім циклогексенге сосын жалғасты циклогексанға айналу процесі (3-механизм). Катализатор бетіне адсорбцияланған циклогексен π-аллилді адсорбцияланған ІІІ түрінде, немесе π-комплекс ІV түрінде болады:



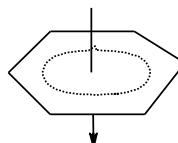
Арендердің гидрлену процесін көптеген зерттеушілер қарастырған. Мұнда көбірек зерттелгені ди- және полиалкилбензолдардың платина және никел катализаторларында гидрлену жағдайы. Нәтижесінде әртүрлі катализаторлардың қатысында *цис*-изомерімен бірге *транс*-изомерлер де түзілетіндігі анықталған [6]. Бұдан егер сутектің алты атомы ароматты ядроға жазықтық бетімен адсорбцияланатын болса, тек қана *цис*-изомерлері түзілу керек еді, *транс*-изомерлер қалай пайда болды деген сұрақ туындайды.

*Транс*-изомерлердің түзілуі катализатордың табиғатына және гидрлеу әдісіне байланысты болады. *о*- және *п*-ксилолды Rh/C катализаторымен гидрлегенде катализаторда металл концентрациясының жоғарылауына байланысты сәйкесті диметилциклогексанның *транс*-формасының мөлшері артқан; *м*-ксилолды гидрлегенде *транс*-1,3-диметилциклогексанның мөлшері керісінше төмендеген.

Ароматты сақинаның катализаторға адсорбциялануының екі түрлі мүмкіндігі бар [1]:



I құрылысы



II құрылысы

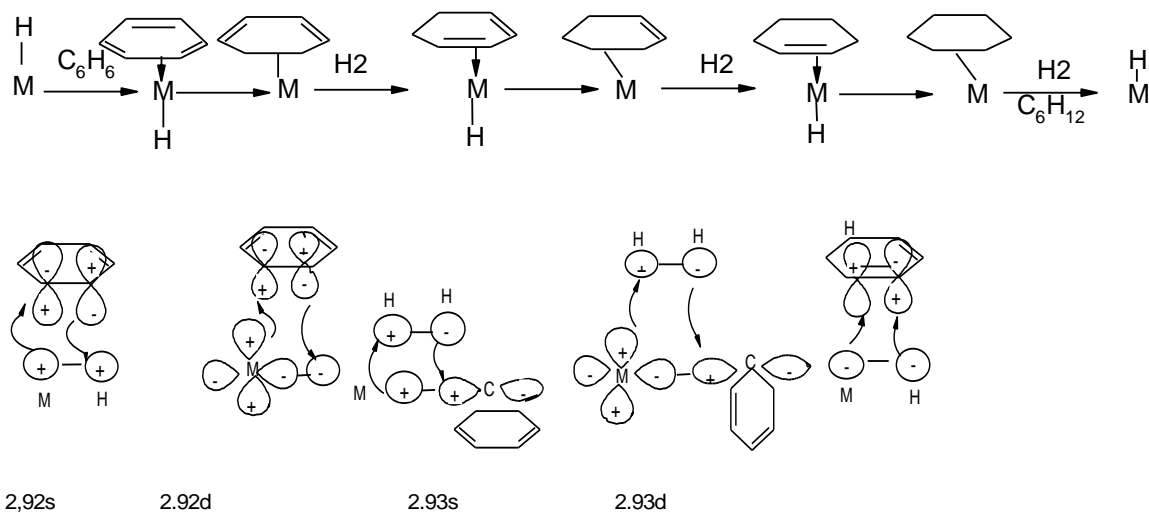
I құрылысы: бензол сақинасы катализатормен түзген алты  $\sigma$  байланыс;  
 II құрылысы: алты  $\pi$ -байланыс.

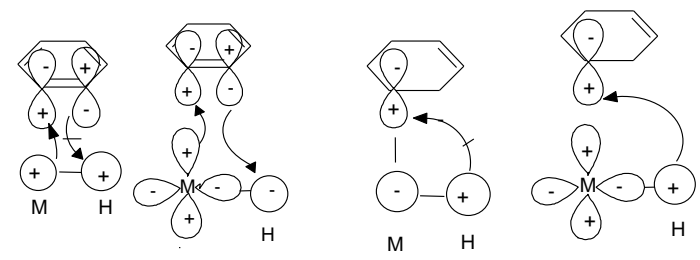
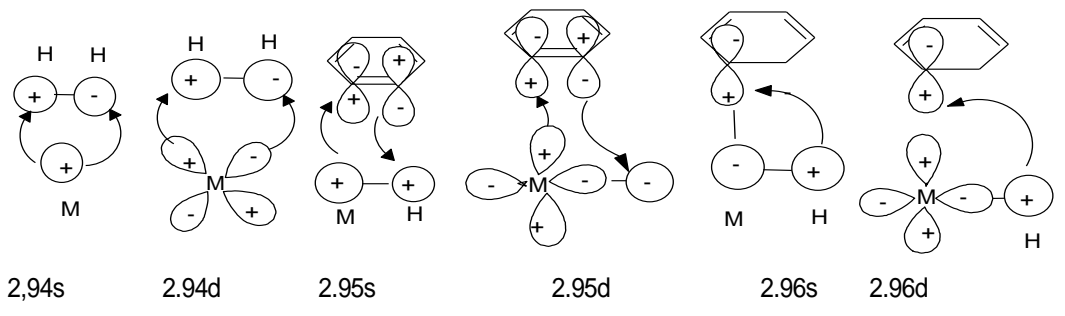
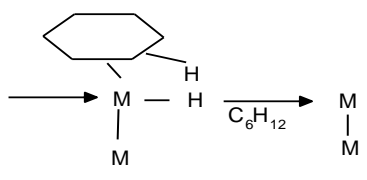
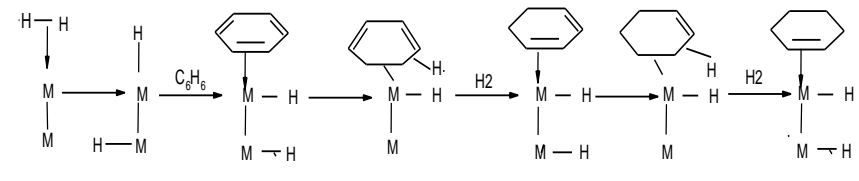
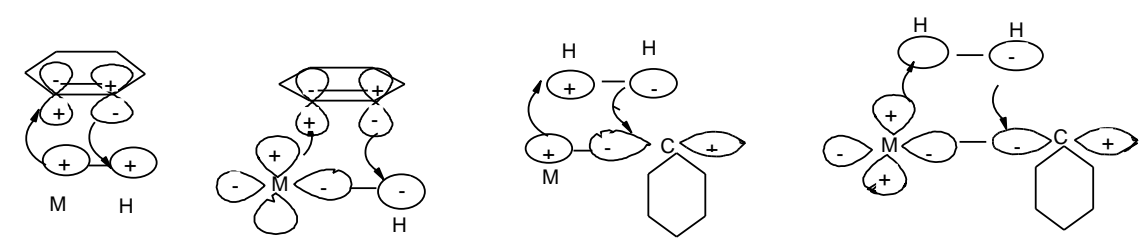
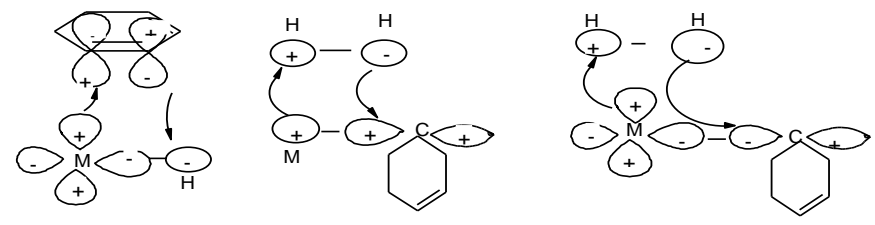
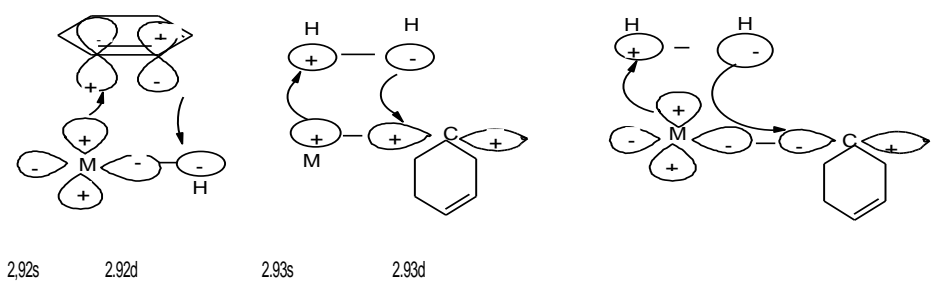
Я.А. Дорфман арендердің орбитальдық қасиетіне негізделіп, лигандтық тұрғыдан талқылайды [5]. Ароматты қосылыстардың ерекшелігі олардың сақинасында  $\pi$ -электрондардың кернеуі болуында. Ароматты қосылыстар зарядты немесе орбитальды комплекстүзгіш заттардың әсерінен активтенеді. Зарядты катализаторлар  $\sigma$ -, ал орбитальдылары  $\pi$ -комплекс түзе отырып сақинаны активтендіреді.  $\sigma$ -комплекс түзгенде ядродан катализаторға,  $\pi$ -комплекс түзгенде, керісінше, катализатордан арендерге электрондар беріледі. Орбитальды және зарядты комплекс түзушілер арендердің ароматтылығына және  $\pi$ -электрондарының мөлшеріне қиғаштық жасап комплекс түзу арқылы оларды активтейді. Зарядты катализаторлар  $\pi$ -электрондардың санын азайтады, орбитальдылары тұйықталған жазық жүйедегі мұндай электрондардың санын арттырады. Арендерді гидрлейтін катализаторлар  $d^{>5<10}$  металдары болып табылады.

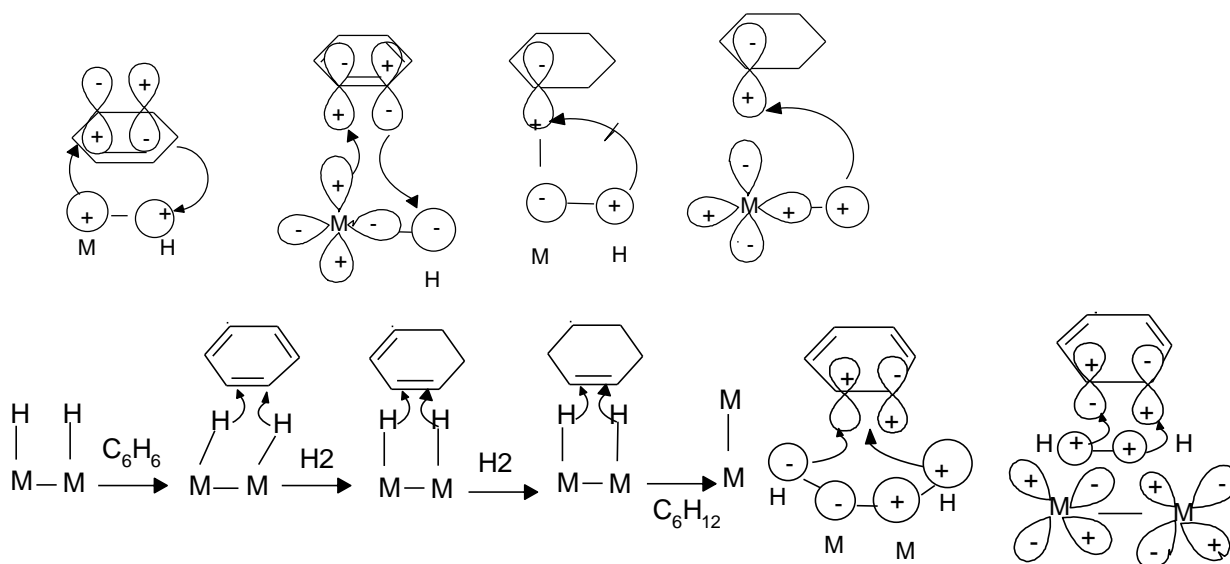
Бензолды циклогексанға дейін гидрлеу барысында қарастырылған арендердің лигандтық қасиеттеріне негізделіп, орта аралық және активтенген қосылыстар жөнінде мынадай тұжырымға келуге болады: бензолдың гидрогенолизденуінің каталитикалық циклі қайталанған екі сатыдан тұрады. Катализаторлары метал гидридтері болып табылады. Бірінші сатыда метал гидридтері  $\eta^2$ -байланысты арендермен реакцияласып  $\sigma$ -металорганикалық қосылыс түзеді. Екінші сатыда  $\sigma$ -металорганикалық қосылыс  $H_2$ -пен әрекеттесу арқылы деметалданады. Бұл сатыда метал гидрид катализаторы регенерацияланып ядроның шеткі байланыстарының бірін қанықтырады.

Органикалық лигандтар  $3d^{>5<10}$  металдарының донорлық қасиеттерінің арттырады және  $H_2$  тотықтырғыш қосылыстарын қоздырады.

$3d^{>5<10}$  металдарымен бензолды циклогексанға дейін гидрлеу процесіндегі ортааралық және активтенген қосылыстар төмендегідей көрсетілген:







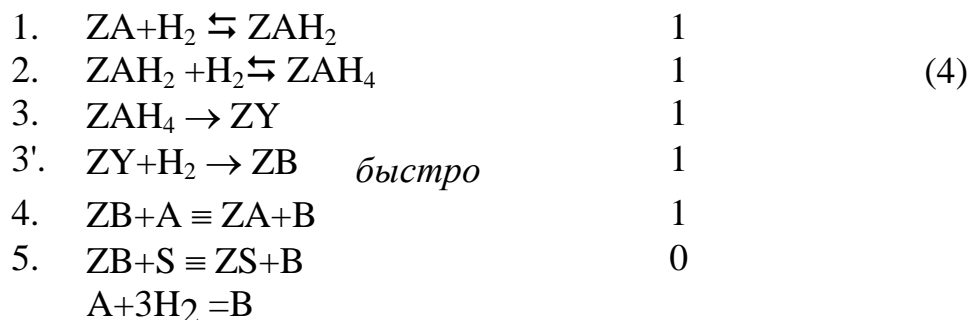
Сурет 10 –  $3d^{>5<10}$  металдарымен бензолды циклогексанға дейін гидрлеу процесіндегі ортааралық және активтенген қосылыстар

$4d^{>5<10}$  және  $5d^{>5<10}$  металдарында бензолды гидрлеу механизмі басқаша болады. Мұндай жағдайда катализаторлар метал гидридтері емес, металдың беткі атомдары болып табылады [5].

Гидрлеудің қазіргі кездегі теорияларына келсек, лигандтар өрісі теориясын айтуға болады. Лигандтар өрісі теориясы [5] Я. Ван Флек өтпелі элементтердің қосылыстарының құрылысы мен қасиеттерін түсіндіру үшін атом орбиталдарының сызықтық бірігуі (АОСБ) – молекулалық орбиталы әдісі негізінде «лигандтар өрісінің теориясы» деп аталатын біршама кемелденген теорияны дамытты.

Біздің бұл жұмысымызда алынған нәтижелер негізінде сұйық фазада бензолды гидрлеудің кинетикалық моделі Финландиядағы Або Академия Университетінің Химиялық Инженерия факультетіндегі Индустриялық Химия және Реакция Инженериясы зертханасында х.ғ.д., профессор Д.Ю. Мурзиннің көмегімен жасалып реакцияның кинетикалық теңдеуі құрылды [341].

Реакция механизмі төмендегідей:



Мұндағы, Z – катализатордың беті, A – бензол молекуласы, B – өнім, циклогексан, Y – циклогексен,  $AH_2$  және  $AH_4$  – орта аралық комплекстер,

S – еріткіш, 3' сатысының жылдамдығы өте тез. Бұл механизмде, катализатордың бетінде адсорбцияланған циклогексадиен түзілместен  $\text{АН}_2$  комплексі, оған жалғасты  $\text{АН}_4$  түзілуі мүмкін. Ароматты қосылыстардың адсорбцияланған циклогексадиен немесе оның туындыларын түзуі термодинамикалық тұрғыдан тиімсіз болып табылады.

(4) механизмде, жоғары сутек қысымында бензол және сутек бойынша реакция нөлінші дәрежелі болатынын көрсетеді, бұл үнемі тәжірибе жүзінде байқалып келеді. Жоғары сутек қысымында катализатордың беті толығымен  $\text{АН}_4$  комплексімен жабылып қалатындықтан реакция жылдамдығы сутектің қысымына да, А концентрациясына тәуелсіз болады.

Каталитикалық гидрлеудегі сутектің рөлі әдебиеттерде талқыланған. Сутек бетке адсорбцияланған өзінен көп үлкен молекулалармен бәсекеге түсе алмайтындықтан, адсорбцияланған сутек сұйық фазада ерімеген сутекпен тепе-теңдікке жетеді деп жорамалданған, Сондықтан, реакция жылдамдығын сұйық фазадағы сутек концентрациясының функциясы етіп қараумен салыстырғанда, сұйық фазамен тепе-теңдіктегі газ фазадағы сутек қысымының функциясы етіп бейнелеу біршама ыңғайлы.

Еріткіш S қатысында, оның адсорбциялануы механизмнің (5) сатысында көрсетілген. Бұл сатының стойкометрлік нөмірі нөлге тең, сондықтан еріткіш жалпы реакция жылдамдығын өрнектеуге қатыстырылмады.

4-суреттегі сандық мәліметтерді кинетикалық моделге енгізілгенде теңдеуді мынадай қысқаша жазуға болады:

$$r = \frac{k_1 P_{H_2} K_4 C_A^0 N_A / K_5 C_s}{k_1 P_{H_2} K_4 C_A^0 N_A / k_3 K_5 C_s + 1} \quad (5)$$

Мұнда,  $C_A^0$  және  $N_A$  жеке-жеке бензолдың бастапқы концентрациясы мен молдық үлесі.

Осыған ұқсас, Rh/сибунитте де температураның функциясы ретінде катализатор бетінің белгілі бір аумағында температураның жоғарылауына ілесіп белсенділіктің төмендеуі мүмкін әрі оның себебі катализатордың активсізденуінен деп жорамалдауға болады. Концентрацияға тәуелсіз, температураға ғана тәуелді тәжірибелік белсенділік функциясы  $f = f_d e^{o/T}$  (5) теңдеуге енгізіледі:

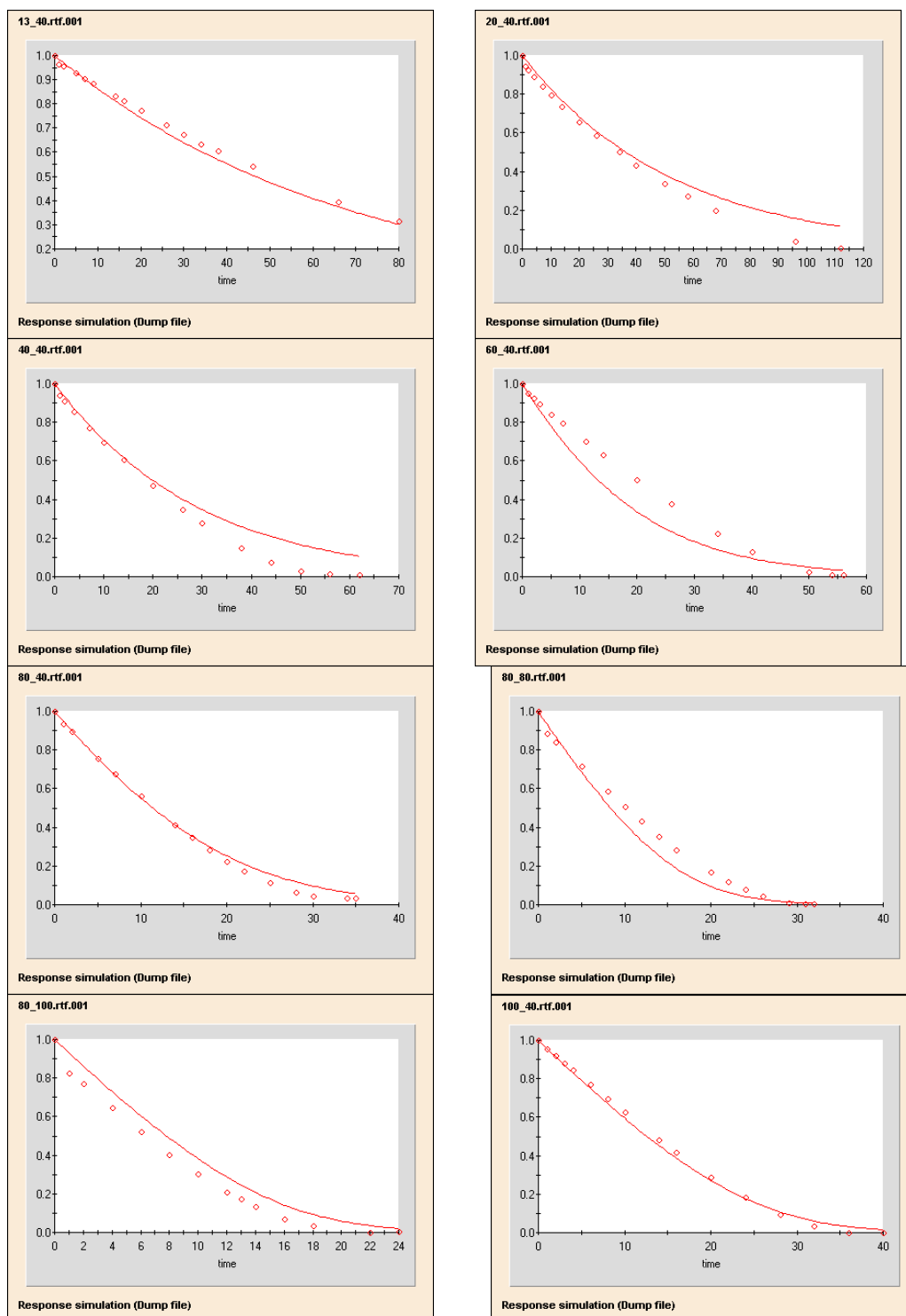
$$-\frac{ndN_A}{mdt} = \frac{k_1 P_{H_2} K_4 C_A^0 N_A / K_5 C_s}{k_1 P_{H_2} K_4 C_A^0 N_A / k_3 K_5 C_s + 1} f \quad (6)$$

мұнда,  $n$  бензолдың бастапқы моль мөлшері,  $m$  катализатордың массасы.

(5) теңдеудің барлық түрі өзгертілместен, активтендірілген көмірге отырғызылған Rh қамтылған барлық VIII топ элементтерінің қатысында бензолды гидрлеудің реакция механизмінің кинетикалық моделін сәтті бейнелеген температураның артуына ілесіп азаятын қосымша функция  $f$  аталмыш реакция механизмінде қолданылды.

Бұл суреттерден тәжірибелік және есептелген шамалар арасындағы өте жақсы сәйкестікті көруге болады.

Параметрлерін анықтау нәтижесі 11-суретте көрсетілді.



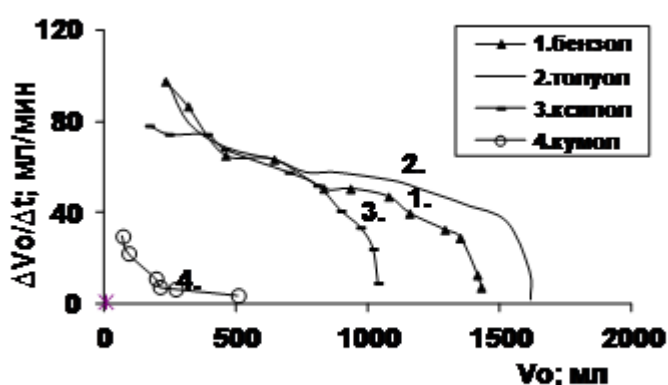
Сурет 11– а-h. Бензолдың этанолда гидрленуінің(температура және қысымы бір уақытта саналған) тәжірибелік және есептелген мәндерін өзара салыстыру. Y және X өстері циклогексанмен қоспадағы бензолдың молдық үлесі мен уақытқа сәйкес келеді. Тәжірибе жағдайы: а) 13°C, 4атм; б) 20°C,4,0 МПа; с) 100°C,4,0 МПа; d) 60°C,4,0 МПа; е) 80°C; 4,0 МПа; f) 80°C, 80атм; g) 60°C, 100атм; h) 100°C,4,0 МПа.



3.1.8 Бензолды және оның гомологтарын Rh/сибунит катализаторында гидрлеу

12-суретте көрсетілген 3% Rh/сибунит катализаторында әртүрлі ароматты қосылыстардың гидрлену жылдамдығын салыстырсақ, бензол, толуол және ксилолдардың гидрлену жылдамдықтары негізінен шамалас, ал кумолдың өте төмен жылдамдықта гидрленетінін көруге болады.

Бұдан 3% Rh/сибунит катализаторын қолданып, басқа ароматты қосылыстардың қатысында бензолды селективті гидрлеу мүмкін емес екендігін анықтадық. Бұл сибуниттің графиттік құрылысымен байланысты болуы мүмкін.



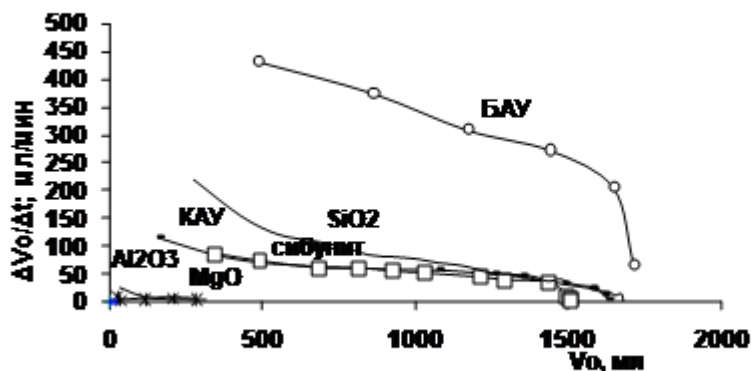
Сурет 12 – 80°C, 4,0 МПа, 3% Rh/сибунитте, жеке ароматты қосылыстарды гидрлеу, 2 мл бензол, 40 мл этанол, 0,3 г Кт

### 3.2 Бензолды гидрлеу реакциясына тасымалдағыштың әсері

Родийді әртүрлі тасымалдағыштарға отырғызғанда Rh – тасымалдағыш арасындағы электрондық әсер себебінен метал бөлшектерінің үлкен-кішілігі бойынша таралуы, кристалдардың қырлары мен сатылы беттері арасындағы құрылыстық ориентациясы қатарлы негізгі сипаттарында өзгеріс туындайды. Бұдан сырт, Rh – тасымалдағыш катализаторлары жоғары температура, жоғары қысым, органикалық және бейорганикалық реакциялық орта қатарлы жағдайларға жоғары төзімділікке ие [338].

13-суреттен 3% Rh - тасымалдағыш (сибунит, БАУ, КАУ, SiO<sub>2</sub>, γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO) катализаторлары бензолды гидрлеу реакциясында ұқсамаған белсенділік көрсететінін көруге болады. Қайың ағашынан активтендірілген көмірге (БАУ) отырғызылған родийдің белсенділігі ең жоғары болып онда жылдамдық басқа тасымалдағыштарға отырғызылғандарына қарағанда екі еседей жоғары. Белсенділігі бойынша одан кейінгі орында силикагелге (SiO<sub>2</sub>), сибунитке және жеміс сүйегінен активтендірілген көмірге (КАУ) отырғызылған аталмыш катализатордың жылдамдықтары негізінен шамалас. Алюминий тотығына отырғызылғандағы жылдамдығы біршама төмен сондай-ақ ең төменгі жылдамдық магний тотығында көрінді. Әртүрлі тасымалдағыштарға

отырғызылған бензолдың белсенділігін мынадай қатар бойынша көрсетуге болады: БАУ(400) > SiO<sub>2</sub> (150) > сибунит (100) = КАУ (100) > γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (18) > MgO (3). Жақшаның ішіндегі сандар сутектің мл /мин бойынша жуықтықпен көрсетілген жұтылу жылдамдықтары. БАУ ең белсенді, сибуниттегі жылдамдық одан 4 еседей төмен, бірақ соңғысын алу жолы ыңғайлы болғандықтан біздің қызығушылығымызды көбірек туындатады.

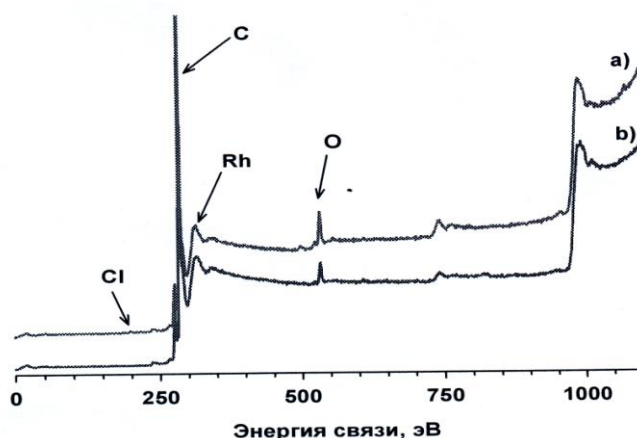


Сурет 13 – 4,0 МПа, 80°С, этанола, родий катализаторында бензолды гидрлеу реакция жылдамдығына тасымалдағыштың әсері, 2 мл бензол, 40 мл этанол, 0,3 г Кт

3.2.1 Әр түрлі тасымалдағыштарға отырғызылған катализаторлардың сипатын РФЭС әдісімен зерттеу

Әртүрлі көмір тасымалдағыштарына отырғызылған родий катализаторлары рентгендік –фотозлектрондық спектр әдісімен (РФЭС) зерттелді [341].

14-суретте сибунитке отырғызылған родий үлгісінің жинақталған спектрі берілген. Үлгіде сутек, оттегі, родий және аз мөлшердегі хлор бар екендігін көруге болады. РФЭ- спектрлері РФА СБ Г.К.Боресков атындағы катализ институтында профессор А.И.Борониннің көмегімен түсірілген.



Сурет 14 – (а) Родий отырғызылған сибуниттің спектрі, (б) таза сибуниттің спектрі

КАУ және БАУ көмірлеріне отырғызылған үлгілерде родийді анализдеу үшін алдын-ала көмірдің фоны алынып тасталған. Тіпті де нақты мәліметтерге ие болу үшін КАУ және БАУ тасымалдағыштарының бастапқы кескіндері де түсіріліп алынғандығын айта кету керек. БАУ және КАУ үлгілерінің құрамында көміртекпен бірге оттегі, родий және хлор сондай-ақ азот, алюминий, кремнийлер болған.

3- кестеде көміртектің мөлшерін 100% өлшем етіп РФЭС нәтижесіне негізделіп саналған беттегі элементтер құрамы көрсетілген.

Кесте 3 – Rh/C катализаторларының беттегі химиялық құрамы

Үлгі	C	O	Rh	Cl	Al	N	Si
3 % Rh/БАУ	100	13.13	0.64	0.27	0.57	0.61	0.6
3 % Rh/КАУ	100	7.41	0.58	0.16	0	0	0
3% Rh/Сибунит	100	5.35	0.56	0.19	0	0	-

Кестеден әр түрлі көмір тасымалдағышына отырғызылған родийдің мөлшері  $Rh(БАУ) > Rh(КАУ) \geq Rh(сибунит)$  екендігін көруге болады, бұл жоғарыдағы 13- суреттегі реакция жылдамдығының нәтижесімен сәйкес келеді. Бұдан тыс, Rh/БАУ құрамында хлор, алюминий, кремний сияқты басқа элементтердің мөлшері де қалған екеуінен көбірек.

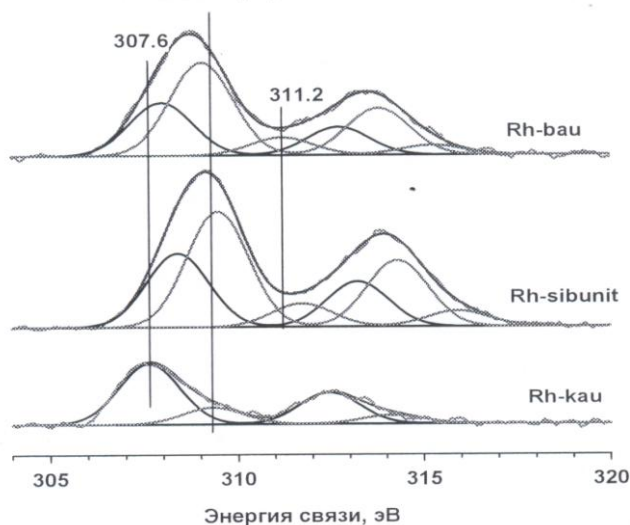
3% Rh/БАУ құрамында, оттегі мөлшерінің көп болуын ондағы алюминий, кремний және азот сияқты оттегімен қосылыс түзу арқылы беттегі оттегі мөлшерін көбейтіп тұрған элементтердің болуымен түсіндіруге болады. КАУ және БАУ көмір үлгілерінде оттегі өте жоғары байланыс энергиясымен (-537эВ) молекулалық оттегі сипатында кездесетіндігін айта кету керек. Бұл микрокеуектерге аклюдириленген молекулалық оттегі болуы мүмкін. Бұдан тыс басқа да CO<sub>2</sub> қатарлы оттегі құрамды газдар пайда болуы мүмкін.

Кесте 4 – Rh3d спектріндегі шыңдарға сәйкес родийдің әртүрлі күйлері

Байланыс энергиясы ЭВ	306,8 – 307,6	~ 308	308,3 – 308,8	309,4 – 310,0	311 – 312,5
Родийдің күйі	Металдық	Rh <sub>2</sub> O <sub>3-x</sub> түріндегі нестехиометр оксидтері	Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Родаттар алюминаттар немесе оксихлоридтар құрамындағы зарядталған(+3) родий	Зарядталған (+3) 1) Күрделі органикалық қосылыстар немесе родий хлораттар құрамындағы родий 2) Родий оксидтері фазасының сателитті сызығы

4 - кестеде родийдің тасымалдағыш бетінде мүмкін болған күйлері берілген. Әр түрлі көмір тасымалдағышына отырғызылған родий бетте төмендегі жағдайларда болуы мүмкін: байланыс энергиясы 306,8 – 307,6 эВ металдық родий және  $Rh^{+3}$  дейін зарядталған түрде. Зарядталған родий әртүрлі болуы мүмкін. 308,3 – 308,8 эВ родий тотықтары, нестехиометрлік родий тотықтары ~ 308 эВ, родаттар, алюминаттар, гидроксидтер немесе оксихлоридтер құрамындағы родий 309,4 – 310 эВ және күрделі органикалық қосылыстар немесе родий хлораттары құрамында сондай-ақ родий тотықтары фазасының сателлитті сызықтарының құрамында зарядталған түрде 311 – 312,5 эВ.

15 –суретте родийдің ыдыраған күйінің спектрлері берілген. РФЭС мәліметтеріне негізделсек(15-сурет), 3 % Rh/КАУ –да басым бөлігі байланыс энергиясы 307,6 эВ болған металдық родий түрінде кездеседі. Сибуниттегі родий байланыс энергиясы 309,3 эВ сәйкес келетін зарядтық күйде болып, родат, алюминат немесе оксихлоридтер құрамындағы родийға сәйкес келеді. Сибунитқа отырғызылған родий катализаторы 350°С –та толығымен тотықсызданып металдық родийға айналатыны туралы мәлімет бар[265]. 3% Rh/БАУ құрамындағы родийдің басым мөлшерінің байланыс энергиясы 309,3 төмен, бірақ 307,6 эВ –дан көбірек,  $Rh_2O_{3-x}$  түріндегі нестехиометрлік оксидтерге сәйкес келеді. Бұдан родийдің тасымалдағыш атомдарының бетімен координациялық байланыста болатындығын көруге болады.



Сурет 15– Rh3d спектрлері.

Катализатордың барлық түрлерінде металдық родийға дейін толығымен тотықсыздандырылған жағдайы байқалмайды. Тіпті металдық родий барлығынан көбірек кездесетін Rh/сибуниттеде толық тотықсызданбаған (квалиокисленный) родий кездеседі. 3 % Rh/КАУ –да байланыс энергиясы 307,6 эВ металдық родий басым болса, сибунит және БАУ –да родийдің зарядталған формасы көбірек кездеседі.

Спектрден, тотықсыздандырылған катализатордың бетінде металл күйіндегі родиймен бірге зарядталған родий да бар екендігін көреміз.  $Rh^{+3}$  формасының байланыс энергиясы 311,2 эВ, спектрден родийдің зарядталған

формасының  $Rh^0$  және  $Rh^{+3}$  аралығында екендігін көруге болады. Шындардың көлемінен БАУ –да металдыққа жақын формасы сибуниттегіге қарағанда көбірек.

Родийдің металдық және зарядталған формасының қатынасы оның каталикалық белсенділігіне әсерін көрсетеді. Гидрлеу барысында сутектің және ароматты сақинаның активтенуі родийдің зарядталған формасына тәуелді болады. 13-суретпен 15-сурет салыстырсақ, родийдің беттегі күйі мен гидрлеу кезіндегі каталикалық белсенділігінің арасындағы байланысқа тұжырым жасауға болады. Ортаның полярлығының өсуі родиймен бірге адсорбция және катализ процесіне қатысатын басқа да элементтердің әртүрлі формасының белсенді қатысуына түрткі болады.

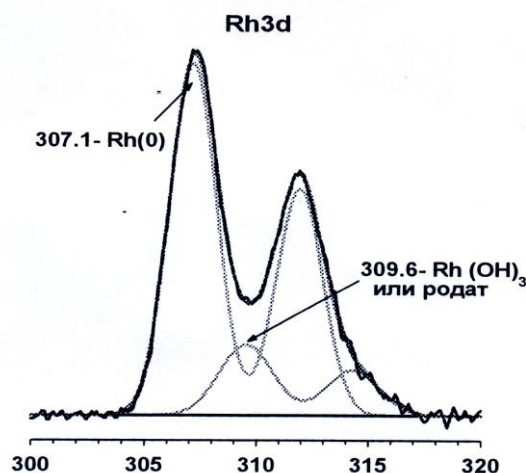
Көмір тасымалдағыштарынан сырт, бензолды гидрлеу реакциясында 3%  $Rh/SiO_2$  катализаторы да жоғары белсенділік көрсетті. РФЭС нәтижелеріне негізделіп саналған 3% $Rh/SiO_2$  катализаторы бетінің химиялық құрамы 4 - кестеде берілген. Кремнийдің мөлшері бірге тең деп қабылданып өлшем етілген.

Кесте 5–  $Rh/SiO_2$  катализаторы бетінің химиялық құрамы

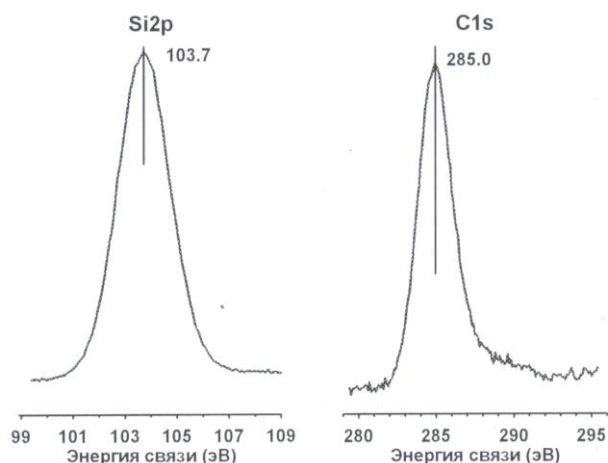
	Si	C	O	Rh
$Rh/SiO_2$	1	0.34	3.9	0.013

3%  $Rh/SiO_2$  катализаторында родий екі түрлі күйде болады: байланыс энергиясы 307,1 эВ металдық, және зарядталған байланыс энергиясы 309,6 эВ (16 -суреттегідей). Байланыс энергиясы 307,1 эВ бірінші шың металдық күйге ал байланыс энергиясы 309,6 эВ екінші шың зарядталған күйге сәйкес келеді. Зарядталған родий бұл жағдайда жүйеде хлор ионы болмағандықтан родий силикатын түзуі мүмкін.

• Родий



Сурет 16 – 3 %  $Rh/SiO_2$  катализаторындағы родий  $Rh3d$  спектрі



Сурет 17– 3 % Rh/SiO<sub>2</sub> катализаторындағы Si2p және C1s спектрлері

3% Rh/ SiO<sub>2</sub> катализаторының бетінде байланыс энергиялары 103,7 эВ кремний және 285 эВ көміртек байқалады. Кремнийдің құрылысы SiO<sub>2</sub> сәйкес келеді.

5% Rh - тасымалдағыш (TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO) катализаторлары E<sub>s</sub> - 100 спектрометрінде РФЭС әдісімен зерттелген [338]. Катализаторлардың тотықсызданбаған бастапқы күйінің сызықтары RhCl<sub>3</sub> қосылысына сәйкес келеді (~310эВ), тасымалдағыштың табиғатына тәуелсіз. Rh – катализаторларын 473 – 773К температура аралығында сутекпен өндегенде Rh<sub>5/2</sub> сызығы 310-нан 307,1 – 308,1 эВ –ге жылжиды. Отырғызылған катализаторда 307,1 – 308,1 эВ байланыс энергиясы массивты родийге жақын (307,3 ± 0,2эВ), сондай-ақ, родийдің металдық немесе металлдыққа жақын күйіне сәйкес келеді. Тотықсыздану температурасының кең аумағында Rh /TiO<sub>2</sub>, Rh /SiO<sub>2</sub>, Rh / $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторларында родийдің күйі Rh<sup>0</sup> –ге сәйкес келеді. Бұларға керісінше MgO –на отырғызылған родий металдық родийге дейін оңай тотықсызданбайды, оның Rh<sup>0</sup> –ге ауысуы дайындау әдісіне тәуелді болады. Зелинский әдісімен синтезделген катализаторда 573К кезінде родийдің басым бөлігі металдық күйде болады (E =307,6эВ), ал сіңіру әдісімен дайындалған катализаторды H<sub>2</sub> (773К) ағысында өндегенде де Rh<sup>δ+</sup> → Rh тотық өтуі байқалмайды. Rh/MgO катализаторында родийдің отырғызылған катализатордағы және фольгасындағы РФЭ спектрінің айырмашылығын металдың ұсақ дисперстелген бөлшектері мен тасымалдағыш арасындағы электрондық әсерден Mg<sub>x</sub>Rh<sub>y</sub>O<sub>z</sub> түріндегі қосылыс түзуімен түсіндіруге болады. Бұл нәтижелер рентгенографиялық мәліметтермен дәлелденген[334].

3.2.2 Rh/C катализаторларының меншікті беттік аудандарын БЭТ әдісімен анықтау

Rh/C катализаторлар қатарының меншікті беттік аудандары БЭТ әдісімен анықталды (6-кестеде көрсетілген).

Родийдің беттегі мөлшерімен (13-суреттегі) реакция жылдамдықтарын салыстырып көрсетсек төмендегідей болады. Родийдің беттегі пайыздық

мөлшері бойынша БАУ > КАУ ~Сибунит, яғни бұл байқалған реакция жылдамдығына сәйкес келеді.

Кесте 6 – Rh/C катализаторының беттегі мөлшері, меншікті беттік ауданы және сәйкесті реакция жылдамдығы

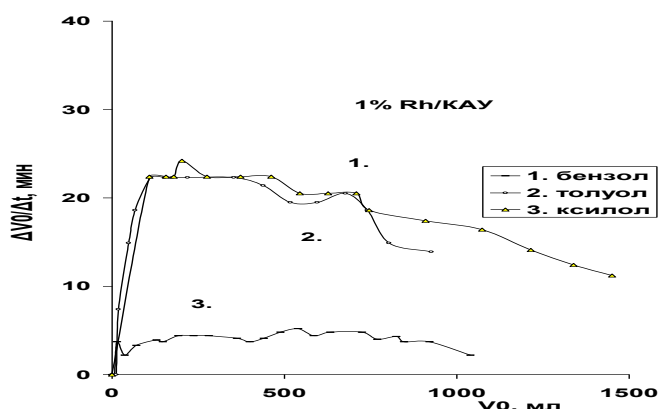
Катализатор құрамы	Беттегі Rh мөлшері, %	Тасымалдағыштың меншікті беттік ауданы	Сәйкесті жылдамдық мл/мин
3%Rh - БАУ	0.64	729 м <sup>2</sup> /Г	400
3%Rh - КАУ	0.58	919 м <sup>2</sup> /Г	100
3%Rh - сибунит	0.56	390 м <sup>2</sup> /Г	100

### 3.3 Бензолды және оның гомологтарын Rh/КАУ катализаторымен гидрлеу

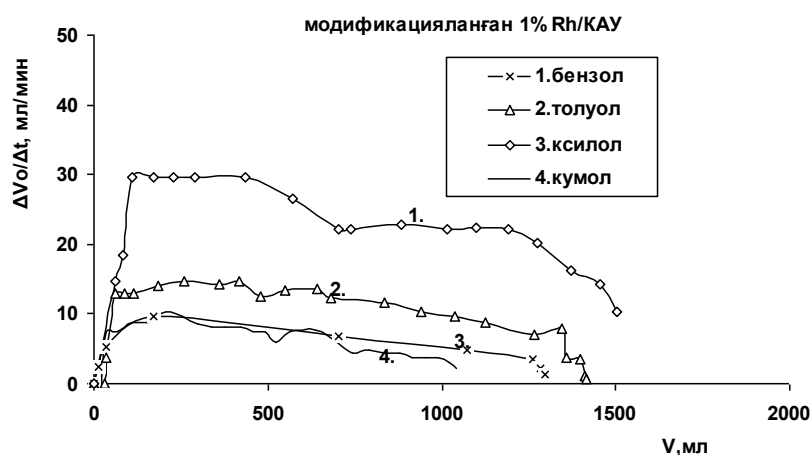
3.3.1 1% Rh/КАУ катализаторларында бензолды және оның гомологтарын гидрлеу- модификатордың әсері

Бензолды басқа ароматты қосылыстардың қатысында селективті гидрлейтін катализатор іздеу үшін 1% Rh/КАУ (d<0.063мм) катализаторын парамолибдат аммоний тұзымен (NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>.4H<sub>2</sub>O) модифицирлеп оны гидрлеу реакциясында қолдандық.

18-, 19-суреттерде модифицирленген және модифицирленбеген 1% Rh/КАУ катализаторында ароматты қосылыстардың гидрлену жағдайы көрсетілген. Модифицирленбеген катализаторда бензол мен толуолдың гидрлену жылдамдықтары өте жақын (18-сурет), яғни 20 мл/мин шамасында ал ксилолдың гидрлену жылдамдығы 5 мл/мин аспады. Жұтылған сутек мөлшері жеке-жеке бензолда – 1510; толуолда – 1266; ксилолда – 1101 мл Н<sub>2</sub> құрап, теориялық есептеу нәтижесіне сәйкес келеді.



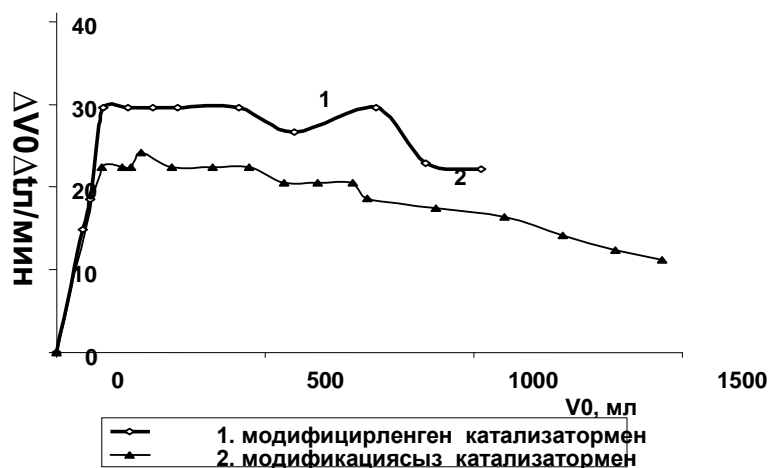
Сурет 18 –80°C, 4,0 МПа, модифицирленбеген 1% Rh/КАУ катализаторында ароматты қосылыстардың гидрленуі, 2 мл ароматты қосылыс, 40 мл этанол, 0,3 г Кт



Сурет 19– 80°С, 4,0 МПа, модифицирленген 1% Rh/КАУ катализаторында ароматты қосылыстардың гидрленуі 2 мл ароматты қосылыс, 40 мл этанол, 0,3 г Кт

Осы нәтижені модифицирленген катализаторда жүргізілген реакциямен салыстыратын болсақ(19-сурет), кинетикалық қисықтардың түрі өзгермеді, бірақ жылдамдықтарын салыстырып қарағанда, бензолдың гидрлену жылдамдығы 30 мл/мин, ал толуол, ксилол және кумолдың гидрлену жылдамдықтары едәуір төмен яғни 10-15мл/мин, әрі бір-біріне жақын екендігін көруге болады.

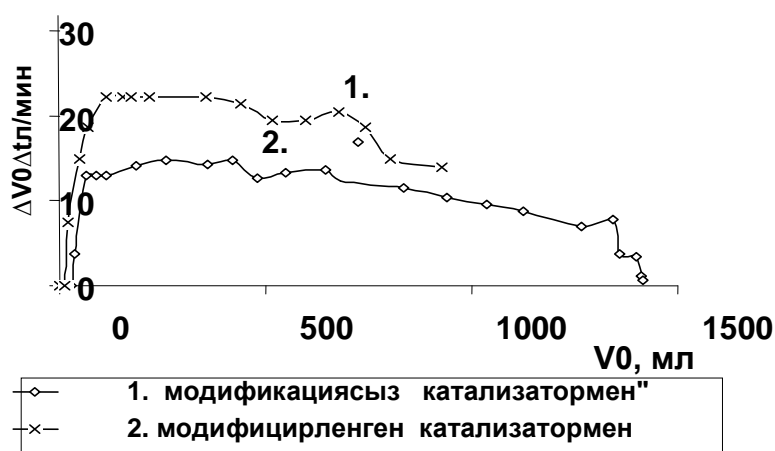
20-, 21-суреттерде катализатордың бензол мен толуолды гидрлеудегі белсенділігіне модификатордың әсері көрсетілген.



Сурет 20 – 80°С, 4,0 МПа, этанолда парамолибдат аммоний гидрат тұзымен модифицирленген және модифицирленбеген 1% Rh/КАУ катализаторында бензолдың гидрленуі



Атап айтқанда, модифицирлеу катализатордың бензолды гидрлеудегі белсенділігін жоғарылатты (20-сурет), ал толуолды гидрлеген кезде керісінше (21-сурет), яғни толуолдың гидрлену жылдамдығы төмендеді. Бұл мәліметтерді пайдаланып катализаторды модифицирлеу арқылы бензолды басқа ароматты қосылыстар қатысында талғампаз гидрлейтін катализатор алудың мүмкіндігіне көз жеткізуге болады. Мұның себебін парамолибдат аммоний тұзы өлшемі үлкен молекула болғандықтан, оның бөлшектері катализатор бетіндегі үлкенірек кеуектерді жауып кейбір белсенді орталықтарды блоктап қалуымен түсіндіруге болады. Бүйір тізбегінің салдарынан толуол, ксилол, кумол қатарлы қосылыстардың кеуектерге енуі бензолға қарағанда кедергіге көбірек ұшырайды, бұл бензолдың гидрлену жылдамдығының жоғарылауының себебін түсіндіріп бере алады.



Сурет 21– 80°C, 4,0 МПа., этанолда парамолибдат аммоний гидрат тұзымен модифицирленген және модифицирленбеген 1% Rh/КАУ катализаторында толуолдың гидрленуі

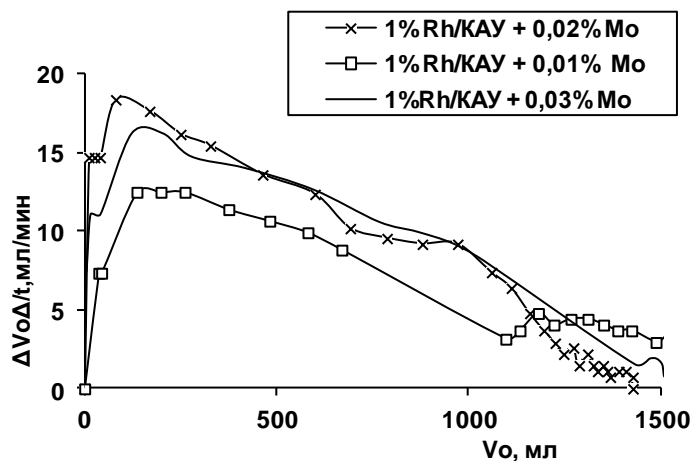
Промотрлардың әсерін зарядтардың промоторлардан металға тасымалдануы сынды электрондық эффектпен; беттің блоктанып қалуымен, сондай-ақ промотрмен реагент арасындағы өзара әсер салдарынан реакция ортааралық қосылысының өзгеруі қатарлы себептермен түсіндіруге болады [261].

Молибденмен промотрленген цирконий және кремний тотықтарына отырғызылған родий катализаторлары туралы мәліметтер бар. Rh – Mo/ZrO<sub>2</sub> катализаторымен СО және толуолды гидрлегенде молибден СО гидрленуіне промотр бола алған, ал толуолдың гидрленуіне әсер етпеген. Молибденнің катализатордың белсенділігіне әсері тасымалдағыштың және бір бөлім родийдің бетін МоО<sub>3</sub> жауып қалуымен түсіндірілген [261].

### 3.3.2 Модификатор мөлшерінің ароматты қосылыстардың гидрленуіне әсері

Модифицирлейтін тұздың оңтайлы мөлшерін анықтау үшін дайындалған 1% Rh/КАУ катализаторының үстіне модификатордың 0,01, 0,02, және 0,03%

үш түрлі мөлшері сіңірілді. Осы үш түрлі концентрацияда модифицирленген катализаторда бензолды гидрлеудің нәтижесі 22- суретте көрсетілген. Бұл кинетикалық қисықтар формасы жағынан өзара ұқсас, яғни реакция барысында өзінің максимумынан өтіп біртіндеп төмендейді.

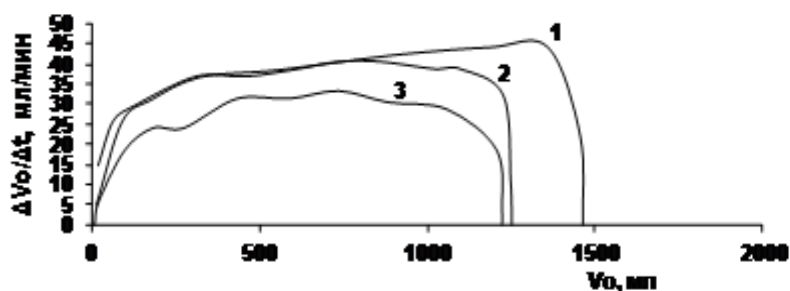


Сурет 22 – 1% Rh/КАУ катализаторының бензолды гидрлеу ібелсенділігіне модификатор мөлшерінің әсері, 80°C, 4,0 МПа, 2 мл бензол, 40 мл этанол, 0,3 г Кт

Жоғарыда көрсетілген мәліметтерге карағанда, модифицирлейтін қоспаның 0,02% концентрациясы ең оңтайлы деп есептелді.

3.3.3 Бензолды және оның гомологтарын 3% Rh/КАУ катализаторы қатысында гидрлеу реакциясына еріткіштің әсері

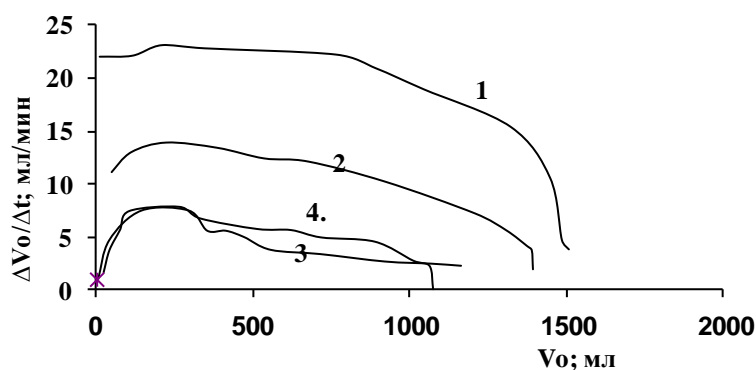
23-, 24-, 25 - суреттерде бензиннің ішіндегі ароматты қосылыстар бензол, толуол, ксилол және кумолдарды су, этанол және октанды еріткіш етіп 3% Rh/КАУ катализаторында гидрлеу нәтижелері көрсетілген.



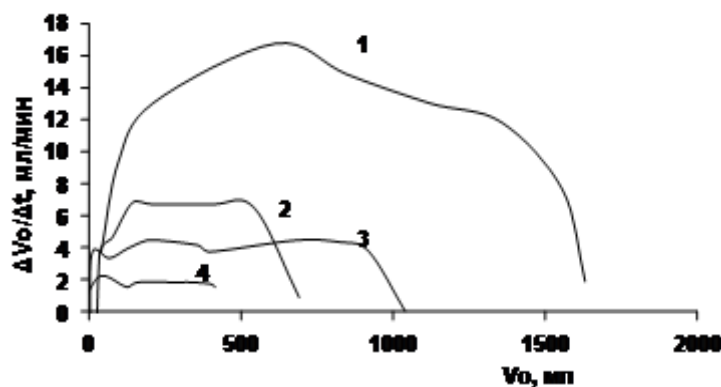
Сурет 23 – 4,0 МПа, 80С, 0,3г 3% Rh/КАУ(980м<sup>2</sup>/г),40 мл суда ароматты қосылыстардың гидрлену жылдамдығын салыстыру: 1.бензол; 2.толуол; 3.ксилол; 4,кумол

Бұл қисықтарды өзара салыстырсақ, бензол, толуол, ксилол және кумолдардың жалпы жылдамдықтары су >этанол >октан қатарына сәйкес келеді. Мұның себебін 3% Rh/сибунит катализаторын талқылаған кезде айтып кеткенбіз. Енді біз селективтілік туралы сөз қозғайтын болсақ, этанолда және октанда бензолдың гидрлену жылдамдығы толуолдан недәуір жоғары (айырмашылығы шамамен 8 – 9 мл/мин), ал қалғандары одан төмен.

Суда жалпы жылдамдық жоғары болғанымен де бензол мен толуолдың гидрлену жылдамдықтары өте жақын екендігін көруге болады. Мұның себебін бензол мен сутек адсорбцияланып активтелуі полярлы ортада жеңіл өтуімен түсіндіруге болады.



Сурет 24—4,0 МПа, 80С, 0,3г 3% Rh/КАУ(980м<sup>2</sup>/г),40 мл этанолда ароматты қосылыстардың гидрлену жылдамдығын салыстыру: 1.бензол; 2.толуол; 3.ксилол; 4,кумол



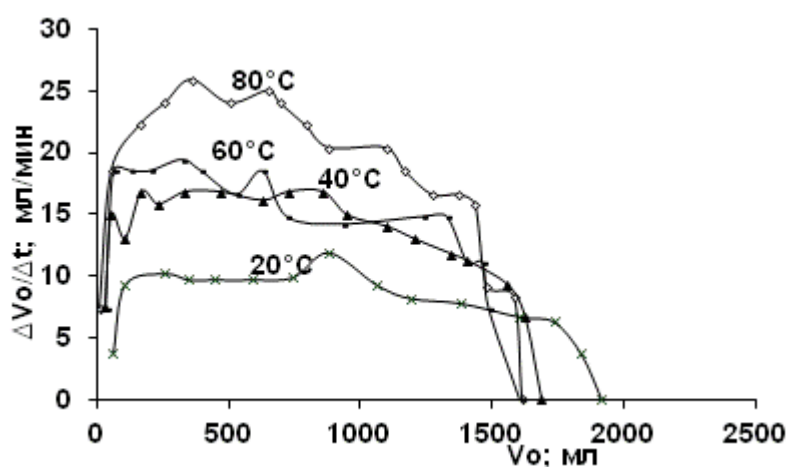
Сурет 25— 4,0 МПа, 80С, 0,3г 3% Rh/КАУ(980м<sup>2</sup>/г),40 мл октанда ароматты қосылыстардың гидрлену жылдамдығын салыстыру 1.бензол; 2.толуол; 3.ксилол; 4.кумол

Әр түрлі тасымалдағыштарға отырғызылған катализаторда гидрлеу жылдамдығын салыстырғанда, сибунитте бензол мен толуолдың гидрлену жылдамдығы шамалас (12-сурет), ал КАУ-да(24-сурет) бензолдың гидрлену

жылдамдығы толуолдан 2 еседей жоғарылық көрсетті, сондай-ақ ксилол мен кумолдың жылдамдығы өзара шамалас болып толуолдан екі еседей төмен. Осыған негізделгенде, КАУ-ға отырғызылған катализатордың селективтілігі жоғары екендігін көруге болады, сондай-ақ, еріткіштің полярлығы төмен болған сайын, катализатордың селективтілігі жоғары болады.

### 3.3.4 Бензолды 3% Rh/КАУ катализаторында гидрлеу реакциясына температураның әсері

26- суретте 0,3г 3% Rh/КАУ катализаторында 4,0 МПа, 40мл этанолда, 20°C, 40°C, 60°C, 80°C температурада 2мл бензолды гидрлеп, жылдамдықтың температураға тәуелділігін көрсететін кинетикалық қисықтары көрсетілген, бұдан температура максимумынан өтетіндігін, әрі 40°C және 60°C кезіндегі жылдамдықтары шамалас болып, 80°C біршама жоғары екендігін көруге болады.



Сурет 26—4,0 МПа, 3%Rh/КАУ( $d > 0.5\text{mm}$ ) катализаторында бензолды гидрлеу реакциясының температураға тәуелділігі, 2 мл бензол, 40 мл этанол, 0,3 г Кт

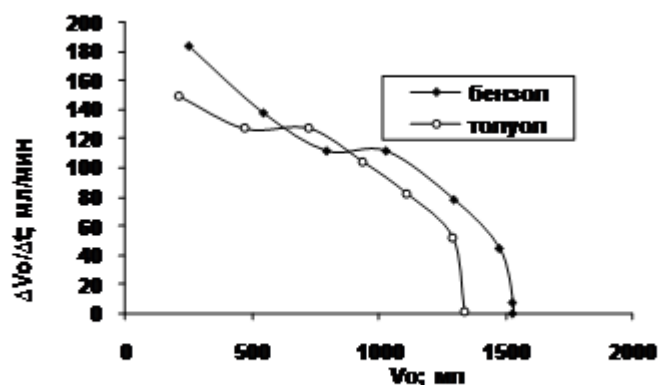
Жоғарыдағы график негізінде жылдамдықтың логарифімімен кері температуралық тәуелділік арқылы активтену энергиясын анықтадың, оның мәні  $E_{ак} = 11,59 \cdot 10^3$  Джол/моль.

Біз алдыңғы тараушада (3.1.2) 3% Rh/сибунит катализаторында бензолды гидрлеу реакциясының температураға тәуелділігін талқылағанбыз, Rh/КАУ катализаторында да ұқсас жағдай байқалып тұр.

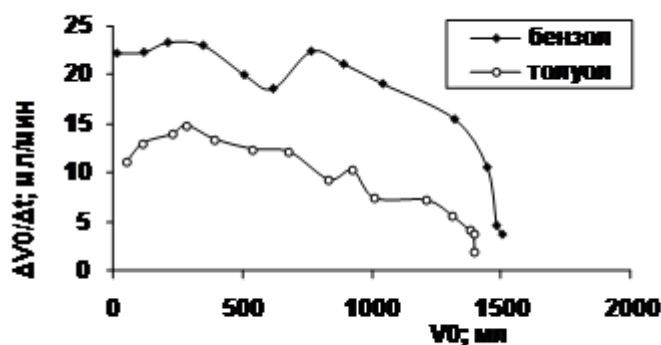
### 3.3.5 Бензолды 3% Rh/КАУ катализаторында гидрлеу реакциясына тасымалдағыш өлшемінің әсері

27-, 28- суреттерде тасымалдағыш бөлшектерінің өлшемі  $< 0,0063\text{mm}$  және  $> 0,5\text{mm}$  болған екі түрлі жағдайда 3% Rh/КАУ катализаторында жүргізілген бензол мен толуолды гидрлеу реакцияларының қисықтары берілген. Бұдан бөлшектерінің өлшемі кіші тасымалдағышқа отырғызылған катализаторда жалпы жылдамдық өлшемі үлкеніне қарағанда 6 ~ 10 еседей жоғары, бірақ онда бензол мен толуолдың гидрлену жылдамдықтары шамалас, яғни бензолды

селективті гидрлеу мүмкін емес, ал соңғысында жалпы жылдамдық төмен болғанымен бензолдың гидрлену жылдамдығы толуолдан біршама жоғары екендігін көруге болады.



Сурет 27– . 4,0 МПа, 80°С, 3 % Rh/КАУ (d<0.063мм), этанолда бензол, толуолды гидрлеу, 2мл бензол, 2мл толуол, 40мл этанол, 0,3г Кт



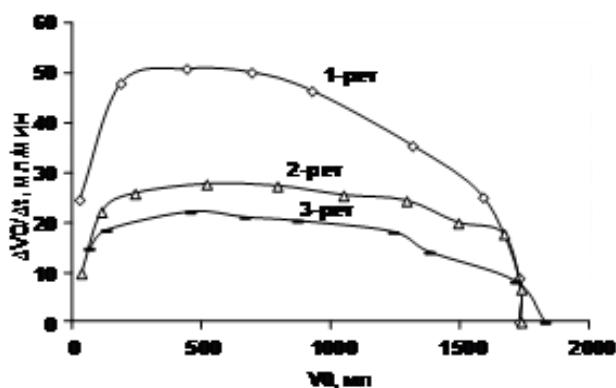
Сурет 28– . 4,0 МПа, 80°С, 3 % Rh/КАУ (d>0.5мм), этанолда бензол, толуолды гидрлеу, 2 мл бензол, 2 мл толуол, 40 мл этанол, 0,3г Кт

Бензолды екі түрлі өлшемдегі тасымалдағышқа (< 0,0063мм және >0,5мм ) отырғызылған катализатормен гидрленгенде, алдыңғысының жылдамдығы соңғысынан 6 еседей жоғары. Бұл өлшемі >0,5мм түйіршік түріндегі КАУ тасымалдағышын ұнтақтап < 0,0063мм фракциясын алғанда, тасымалдағыштың өнімділік факторы артып, гидрлеу реакциясының диффузиялық аумақтан сыртқы кинетикалық аумаққа өткендігін дәлелдейді.

### 3.3.6 3% Rh/КАУ катализаторының қайталай қолданылуы

Катализатордың өміршендігін анықтау мақсатында типтік жағдайда(40атм, 80°С, этанолда ) 0,3г 3% Rh/КАУ катализаторымен 2мл бензолды гидрлеп,

осы катализатқа тағы да 2мл бензол құйып жалғасты гидрлеу арқылы бірнеше рет қайталанған тәжірибе нәтижесі 29-суретте көрсетілген. Катализатор 3 рет қайталанып қолданылғанға дейін реакция жылдамдығы біртіндеп төмендеп отырды, 4-рет реакция жүрмеді.

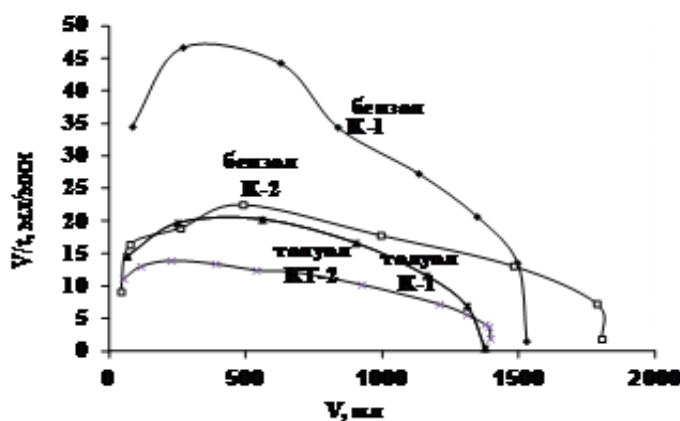


Сурет 29 – 4,0 МПа, 80°С, этанолда 3% Rh/КАУ катализаторының бензолды гидрлеуде қайталай қолданылуы

Катализатор белсенділігінің төмендеуі оның бетінде адсорбцияланған заттың көбеюіне байланысты белсенділік центрлерінің азаюынан деуге болады. Гидрленген бензол мөлшерінің көбеюінен жүйедегі циклогексанның мөлшері артып, катализатор бетіне адсорбцияланады да, бензолдың және сутектің адсорбциялануына кедергілік жасайды, екінші жағынан, еріткіш құрамында полярсыз зат – циклогексанның мөлшерінің артуы да сәйкесті нәтижеге әкелетіні белгілі.

3.3.7 Бензолды және оның гомологтарын 3%Rh/КАУ катализаторымен гидрлеу реакциясына модификатордың әсері

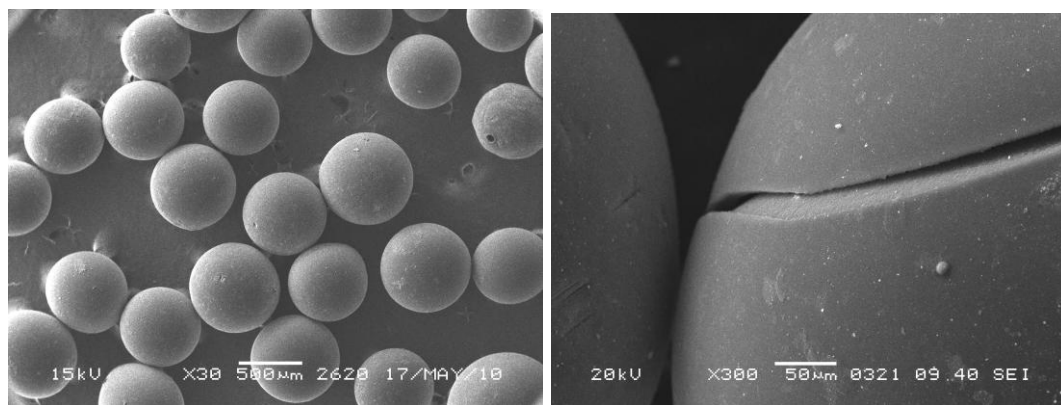
3%Rh/КАУ+ 3%Mo катализаторымен бензолды және оның гомологтарын гидрлеу нәтижесі 30- суретте көрсетілген.



Сурет 30- 3%Rh/КАУ(K-1) және 3%Rh/КАУ +0,03%Mo(K-2) катализаторларында бензолды және толуолды гидрлеу

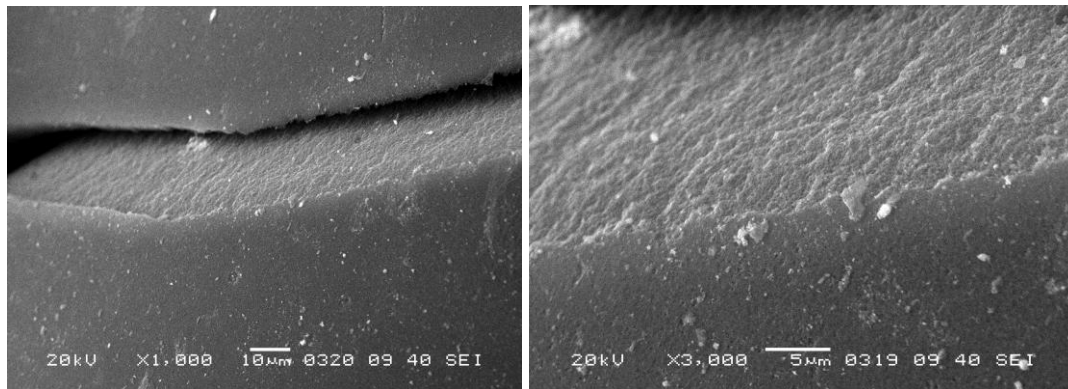
Мұндағы нәтиже 1%Rh/КАУ+3%Мо қолданылғандағы нәтиженің керісінше, яғни модифицирленген (К-2) 3%Rh/КАУ катализатормен бензолдың гидрлену жылдамдығы төмендеп, толуолдың гидрлену жылдамдығында көрінерлік өзгеріс болмады. Мұның себебін төмендегі электрондық микроскопиялық әдіспен зерттеу нәтижесімен салыстыру арқылы түсіндіреміз.

3.3.8 % Rh/КАУ катализаторын электрондық микроскопия әдісімен зерттеу  
3% Rh/КАУ және 3% Rh/КАУ +3%Мо катализаторлары РЭМ әдісімен зерттелді, бөлшек өлшемлері ~5 микрон. Нысана 30 –ден 30 000 кратқа дейін үлкейтілді.



а.

б.



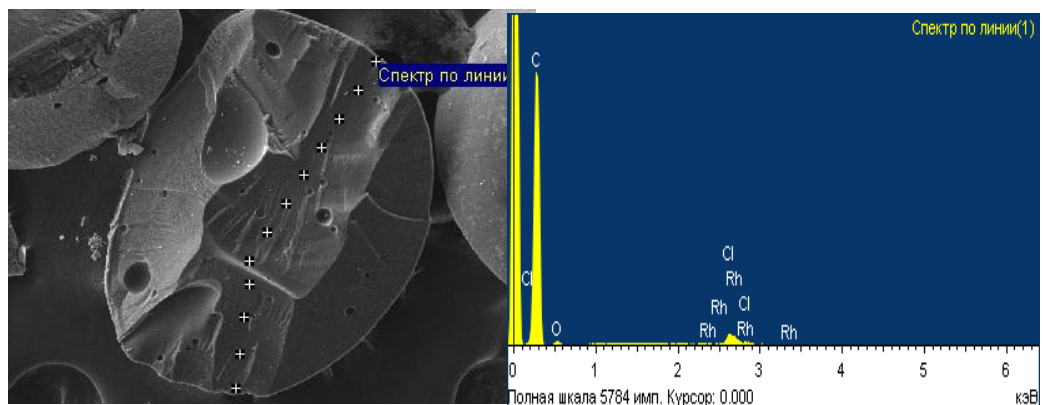
в.

г.

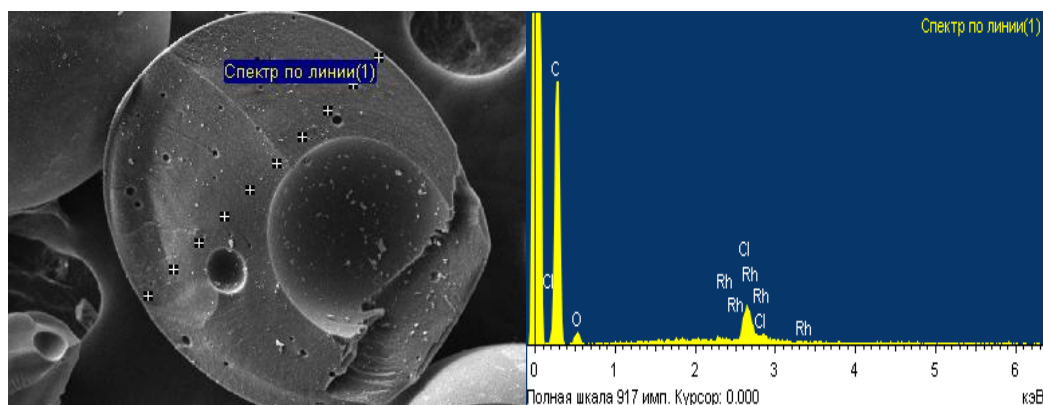
Сурет 31– 3% Rh/КАУ катализатор бетінің электрондық микроскопиялық суреті. а. x30, б. x300, в. x1000, г. 3000 есе үлкейтіліп түсірілген.

РЭМ суретінен катализаторлардың бөлшектері сыртқы қабығымен жарықшақтанған кеукті бөліктен тұратынын көруге болады.

Түйіршік катализатордың көлеміндегі химиялық элементтердің таралуын анықтау үшін түйіршік катализаторлардың диаметрінің бойындағы нүктелерінің құрамындағы химиялық элементтерге талдау жасалды.



Сурет 32– 3% Rh/KAУ катализатор бетінің электрондық микроскопиялық суреті және элементтердің таралу спектрі



Сурет 33– 3% Rh/KAУ + 0.03%Mo катализатор бетінің электрондық микроскопиялық суреті және элементтердің таралу спектрі.

Катализатор бетіне талдау жасау нәтижесінде, бетте барлық элементтер тегіс таралғанын көруге болады. Таралудың атомдық % бойынша родийдің бір атомы хлордың үш атомымен барабар (7- кесте) , бұл катализаторды дайындау әдісіне сәйкес келеді.



Кесте 7– Жарықшак диаметрін бойлап таралған элементтердің атомдық %.

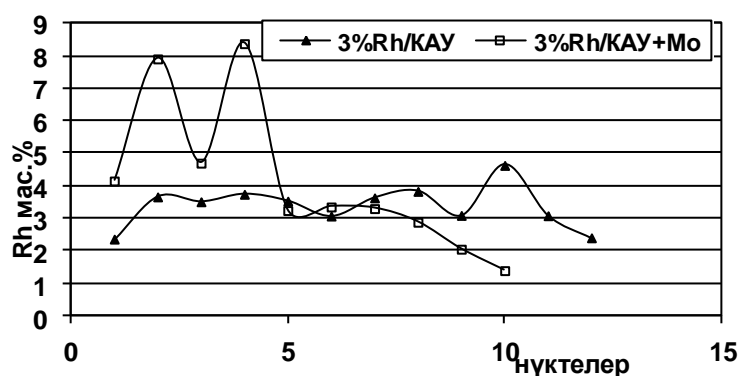
3% Rh/КАУ				3% Rh/КАУ+ 0.03% Mo		
Нүкте	Rh	Cl	O	Rh	Cl	O
1	0,29	0,76	2,11	0,53	1,71	6,01
2	0,46	1,32	1,93	1,07	2,79	5,92
3	0,44	1,18	2,02	0,61	1,69	7,93
4	0,46	1,15	1,94	1,13	2,7	5,15
5	0,44	1,17	2,12	0,41	1,01	8,77
6	0,38	1,07	2,41	0,42	1,17	7,72
7	0,45	1,18	2,22	0,42	1,06	8,08
8	0,48	1,2	2,64	0,36	0,93	9,21
9	0,38	1,25	2,13	0,25	0,62	9,96
10	0,58	1,41	2,33	0,17	0,63	7,07
11	0,38	1,25	2,83			
12	0,29	0,81	2,8			

Массалық үлесі бойынша шамамен 3% родий, хлор және оттегі байқалады (8-кесте).

Кесте 8– Жарықшак диаметрін бойлап таралған элементтердің массалық %

3% Rh/КАУ				3% Rh/КАУ + 0.03% Mo		
Нүкте	Rh	Cl	O	Rh	Cl	O
1	2,36	2,16	2,69	4,15	4,62	7,32
2	3,66	2,67	1,93	7,91	7,12	6,83
3	3,51	3,29	2,54	4,7	4,51	9,56
4	3,74	3,2	2,43	8,38	6,9	5,94
5	3,53	3,26	2,66	3,24	2,77	10,82
6	3,07	3	3,03	3,35	3,2	9,52
7	3,63	3,28	2,77	3,3	2,9	9,97
8	3,83	3,32	3,3	2,88	2,55	11,4
9	3,09	3,48	2,68	2,05	1,71	12,46
10	4,63	3,85	2,88	1,39	1,76	8,99
11	3,08	3,47	3,54			
12	2,4	2,27	3,56			

34- суреттен катализатор модифицирленген соң оның беттегі таралу сипаты өзгеретіндігін көруге болады. Жарықшақтың алдыңғы жартысына толқын тәрізді таралса, соңғы жартысына біркелкі таралады әрі алдыңғы жастысындағы родийдің мөлшері артады. Толуол бүйір тізбегінің әсерінен түйіршік жарқышақтарына кіруі кедергіге ұшырауы мүмкін, ал кеуектерге енген бензол молекулаларының гидрлену жылдамдығы ондағы родий мөлшерінің азаюына байланысты төмендейді деп жорамалдауға болады. Модифицирленген катализаторда оттегі мөлшерінің де айтарлықтай артқандығын көруге болады.



Сурет 34– Родийдің 3% Rh/КАУ және 3% Rh/КАУ + 0,03%Mo катализаторларының жарықшақтарының диаметрін бойлап таралуы

### 3.4 Бензин фракцияларын гидрлеу

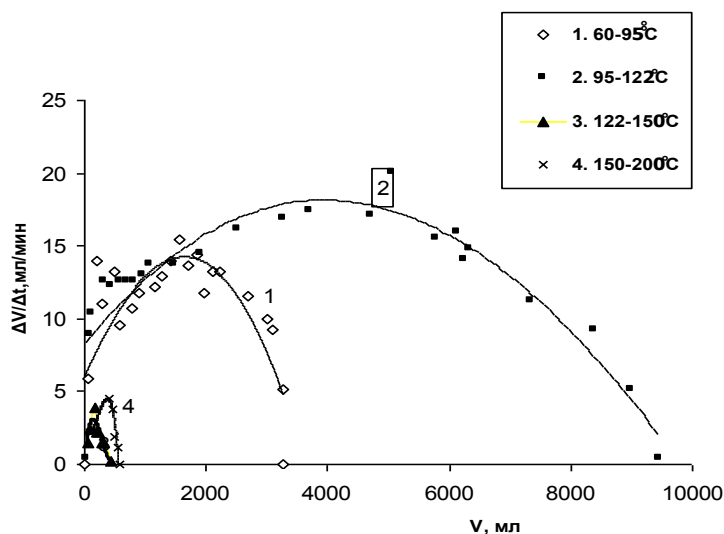
Октан саны 98 ( RP) Шымкент бензині 2000 мл (1506г) бензиннің тығыздығы анықталды, яғни  $0,753\text{г/см}^3$ . Атмосфералық айдау әдісі арқылы бензолдық (60-95°), толуолдық (95-122°), ксиллолдық (122-150°) және кумолдық (150-200°) фракцияларға бөлініп, әрбір фракцияның бастапқы бензиннен ұстаған пайыздық үлесі (масс.) анықталды. Тизара және Маршал әдісі арқылы анилин нүктесі анықталып, әрбір фракцияның құрамындағы ароматты қосылыстардың мөлшері есептелді. Зерттеу нәтижелері төмендегі кестеде көрсетілген:

Кесте 9 – Бензин фракциясын зерттеу

Фракциялар	Бастапқы бензиннен ұстаған үлесі, масс. %	Тығыздығы, $\text{г/см}^3$		Анилин нүктесі, °C		Ароматты қосылыс мөлшері, %, масс.
		Ароматсыздандырудан				
		бұрынғы	кейінгі	бұрынғы	кейінгі	
40-60°	6,028	0,612	-			
60-95°	21,681	0,670	-	48	50	2
95-122°	17,133	0,735	-	18	20	2
122-150°	26,397	0,809	-			-
150-200°	11,461	0,819	-			-

Бұл кестеден қарағанда, әрбір фракцияның бастапқы бензиннен ұстаған массалық үлесін салыстырсақ, мына қатарға сәйкес келеді, ксилол фр.> бензол фр.> толуол фр.> кумол фр.

Төмендегі 35-суретте, осы фракциялар жеке-жеке гидрленген кездегі кинетикалық қисықтары салынған. Бұдан, бензол фракциясының гидрленуі бірден тез арада жылдамдықтың максимумына жетіп, гидрлену тез аяқтайтындығын, толуол фракциясының гидрлену жылдамдығы бензол гидрленіп болған соң максимумға жететіндігін, әрі сутектің ең көп мөлшерін жұтатындығын көруге болады, ал ксилол фракциясының бастапқы бензиннен ұстаған үлесі көп болғанымен, гидрленуі өте баяу, әрі өте аз мөлшерде сутек жұтқаны байқалады.



Сурет 35– 80С°, 4,0 МПа, 3% Rh/КАУ, бензин фракцияларын гидрлеу

Осындай айырмашылықтарды пайдаланып, бензолды селективті гидрлеудің жолдарын қарастыруға болады.

### Тараудан қысқаша қорытынды

3% Rh/сибунит катализаторы қолданылып бензолды гидрлеу реакциясының температураға, қысымға, еріткішке және бензолдың концентрациясына тәуелділігі анықталды. Бензол және сутек бойынша реакция дәрежелігі анықталды. Сол арқылы реакцияның оңтайлы шарттары табылды. Сибунит, БАУ және КАУ тасымалдағыштарына отырғызылған родий катализаторларын өзара салыстыру нәтижесінде бензолды гидрлеудегі селективтілігі жағынан ең тиімді катализатор молибден тұзымен модифицирленген 1%Rh/КАУ екендігі анықталды. Rh/C (сибунит БАУ,КАУ) катализаторлары РФЭС және РЭМ әдістерімен зерттеліп, тасымалдағыш бетіндегі родийдің күйі  $Rh^0 \sim Rh^{+1}$  аралығында болатындығы, сондай-ақ, зарядталған күйі катализатордың белсенділігіне тікелей әсер көрсететіндігі анықталды.

## Қорытынды

Ғылыми әдебиеттерге талдау жасау негізінде бензолды гидрлеу реакциясына VIII топ металдарының ішінде родий ең тиімді катализатор бола алатынына көз жеткіздік. Родийдің геометриялық параметрі көмірсутек қос байланыстарын гидрлеуге өте қолайлы болып ол ароматты сақинаны бөлме температурасында гидрлей алады, ал басқа металдарды катализатор етіп бензолды гидрлегенде  $100^{\circ}\text{C}$  –тан жоғары температураны қажет етеді.

Белсенді металлға тасымалдағыш ретінде дәстүрлі тасымалдағыштармен ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ) қатар жаңа көмір тасымалдағыштарын қолдандық. Себебі олардың меншікті беттік аудандары өте жоғары, кейбіреулері  $2000 \text{ м}^2/\text{г}$  –нан асып кетеді, әрі түйіршіктері жоғары механикалық беріктікке ие. Сибунит – синтетикалық графит тәрізді сорбент, БАУ қайың ағашынан активтендірілген көмір, КАУ - өрік, алхоры сияқты жемістердің сүйегінен жасалады. Осындай тасымалдағыштарды қолданып дайындалған катализатордың тұрақтылығы жоғары болуы тиіс.

Родийді көмір тасымалдағыштарына отырғызып ароматты қосылыстарды гидрлеу реакциясының параметрлерін анықтап, бензолды селективті гидрлеудің оңтайлы жағдайларын қарастырдық. Гидрлеу реакциясына әсер ететін негізгі себептер белсенді металдың табиғаты, тасымалдағыштың табиғаты және реакция жүретін ортаның әсері, яғни еріткіштің табиғаты болып табылады. Сонымен қатар, реакция температурасы мен сутектің қысымы бензолдың гидрленуіне әсер ететіндігі анықталды.

Реакцияны селективті жүргізу үшін модификаторларды қолдандық. Әдебиеттердегі мәліметтерге сүйеніп модификатор ретінде парамолибдат аммоний тұзын таңдадық. Бұл тұздың ерекшелігі катализатор бетінің кейбір аумақтарын жауып тастайды да оларға кейбір ароматты қосылыстардың енуіне кедергі жасау арқылы селективтілікті өзгертеді, сондай-ақ, родиймен әрекеттесіп оны модификациялайды. Модификатор қолданған кезде бензолдың гидрлену жылдамдығы өсті де, толуол, ксилол және кумолдардың гидрлену жылдамдықтары төмендеді. Бұл басқа ароматты қосылыстардың қатысында бензолды талғампаз гидрлеуге мүмкіндік береді.

Сонымен алынған нәтижелер негізінде келесі қорытындыларды жасауға болады:

1. Ароматты қосылыстарды гидрлеу үшін белсенді металл ретінде родийді таңдап алдық. Тасымалдағыш ретінде меншікті беттік аудандары дамытылған көмір тасымалдағыштарын: сибунит (Сибердің активтендірілген көмірі), БАУ – қайыңның активтендірілген көмірін, КАУ – жеміс сүйегінен активтендірілген көмірді қолдандық.

2. 3% Rh/тасымалдағыш (сибунит, КАУ, БАУ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ) катализаторларымен бензолды гидрлеп, тасымалдағыштың реакция жылдамдығына әсерін зерттеп, белсенділігі бойынша мынадай қатарға сәйкес келетінін анықтадық:  $\text{БАУ}(400) > \text{SiO}_2 (150) > \text{сибунит} (100) = \text{КАУ} (100) > \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 (18) > \text{MgO} (3)$ .

3. 3% Rh/КАУ катализаторында, 4,0 МПа және 80°C, бензолды және оның бензиннің құрамында кездесетін гомологтарын гидрлеп жылдамдықтары мына қатарға сәйкес келетінін анықтадық: бензол (~22) > толуол(~14) > ксилол = кумол(~7), (жақшаның ішіндегі сандар мл/мин бойынша сутектің жұтылу жылдамдықтарын көрсетеді).

4. Әртүрлі еріткіштерді қолданғанда, 3% Rh/сибунит және 3% Rh/КАУ катализаторларында белсенділік суда ең жоғарғы, этанолда орташа, ал октанда ең төмен болды.

5. 3% Rh/сибунит катализаторында 4,0 МПа және 80°C бензолды гидрлеу реакциясының төмендегідей кинетикалық параметрлері анықталды. 13 – 100°C температура аралығында этанолды еріткіш етіп бензолды гидрлеу реакциясының кинетикасын анықтадық. Реакция жылдамдығы 80°C дейін температураның артуына ілесіп өссе, одан жоғарылағанда өсуін тоқтататыны, яғни температура максимумнан өтетіні анықталды.

6. 2,0–10,0 МПа қысым аралығында этанолда бензолды гидрлеу реакцияның дәрежесі сутек бойынша 6,0 МПа дейін біріншіге жақын болса, 6,0-тан 10,0 МПа дейін нөлге жақын екені анықталды. Бензол бойынша реакция дәрежесі нөлге жақын екені анықталды.

7. 3% Rh/C катализаторларын РФЭС әдісімен зерттеу арқылы олардың беттегі күйі мен химиялық құрамы анықталды: родий бетте металдық родий және  $Rh^{+3}$  дейін зарядталған түрде кездеседі, бұл күйлері катализатордың белсенділігі мен селективтілігіне әсер етеді, родийдің зарядталған күйі бензолды гидрлеу дегі селективтілігін жоғарылатады.

8. Әртүрлі көмір тасымалдағыштары белсенділігі бойынша мынадай: БАУ >КАУ> сибунит, бұл нәтиже РФЭС әдісімен анықталған катализатор бетіндегі родийдің мөлшері 0,64, 0,58, 0,56 қатарына сәйкес келеді.

9. 1% Rh/КАУ катализаторын молибден тұзымен модификациялағанда, бензолдың гидрлену жылдамдығы модифицирленбеген катализатормен салыстырғанда артатындығы, ал толуолдың гидрлену жылдамдығы керісінше төмендейтіндігі анықталды. Бұл бензолды басқа ароматты қосылыстардың қатысында талғампаз гидрлеуге жол ашады.

## Қолданылған әдебиеттер тізімі

- 1 Сокольский Д.В. Гидрирование в растворах. КазССР. –Алматы: Наука, 1979. -364с.
- 2 Сокольская А.М. Родий- катализатор гидрогенизации. КазССР. Алма-Ата: Наука, 1974. -304с.
- 3 Баландин А.А. Мультиплетная теория катализа Част I –III. М.: МГУ, 1970. -474с.
- 4 Гейтс Б., Кетцир Д.Ж., Шуйт Г. Химия каталитических процессов. –М.: Мир, 1981. -551с.
- 5 Дорфман Я.А. Катализаторы и механизмы гидрирования и окисления. –Алма-Ата: Наука, 1984. -352с.
- 6 Брагин, Олег В. Провращение углеводородов на металлсодержащих катализаторах. М.: Химия, 1981. -264с.
- 7 Крылов О.В., Шуб Б. Р. Неравновесные процессы в катализе. – М.: Химия, 1990. -288с.
- 8 Боресков. Г. К. Гетерогенный катализ. – М.: Наука, 1986. - 304с.
- 9 Fuel Standard (Petrol) Determination 2001 and the Fuel Standard (Automotive Diesel) Determination // <http://www.environment.gov.au/atmosphere/fuelquality/publications/ris-2001/options.html> 2001.
- 10 Сұхбат. Сауат Мыңбаев, ҚР мұнай және газ министрі: 2016 жылдан бастап Еуро-5 стандартына сай жоғары октанды бензин өндіру жоспарда бар. <http://www.baq.kz/kaz/news/cat/4/4942/20> Шілде 2011.
- 11 Потехин В.М., Потехин В.В. Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки. –Санкт-Петербург, 2007. -887с.
- 12 Глаголева О.Ф., Капустин В.М., Гюльмисарян Т.Г. и др. Технология переработки нефти. В 2 частях. Часть первая. Первичная переработка нефти. – М.: 2006. -400с.
- 13 Доналд Л. Бардик , Уильям Л. Леффлер. Нефтехимия. –М.: Олимп-Бизнес, 2005. - 496с.
- 14 Gao Buliang. Gaoxinwanzhi qiyou zufen shengchan jishu (Жоғары октанды бензин өндіру технологиясы). –Beijing, 2006. -357с.
- 15 Yang Shubiao. Shiyou he shiyouhuagong jishu shiyong shouce. Shiyou huagong pian ( Мұнай және мұнай химия өндірістік технологиясының қолданбасы. Мұнай химия өндірісі сериясы). ҚХР. – Мұнай химия баспасы, 2003. -480с.
- 16 Вержичинская С.В., Дигуров Н.Г., Синицин С.А. Химия и технология нефти и газа. –М.: Форум, 2007. -399 с.
- 17 Мириманян А.А., Вихман А.Г., Мкртычев А.А. и др. О снижении содержания бензола в бензинах и риформатах // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. –2006. № 8. -С.11 – 14.

18 Бойченко С.В., Гуцуляк Д.О., Кравченко С.В., Мартинюк М.А. Інноваційні технології отмирання високооктанових компонентів автомобільних бензинів. // Экотехнологии и ресурсосбережение. –2005. № 6. -С.22–25.

19 Wang Gui-rong, Wang Fu-min, Xin Feng, Liu Hui. Кинетика парофазного гидрирование бензола на катализаторе Ni/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>// Hebei gongye daxue xuebao=J. Hebei Univ. Technol. –2000. -Vol.29, №2. -P.81–84.

20 Fujitani Tadahiro, Veki Osamu, Echigoya Etsuro. Влияние предшественников Ni на структуру и каталитическую активность никеля, нанесенного на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. // Ниппон катаку кайси=J.chem. Soc. Jap. Chem. and ind. Chem. –1990. №9. -P.913–918.

21 Grzechowiak J, R., Smachtin T. Влияние условий получения на свойства никелевых катализаторов. (Vplyv podmienok pripravy na vlastnosti niklovych katalyzatorov) // Rora a uhlie. –1987. -Vol.29, №3. -P. 125–134.

22 Metaxas Kostas C., Papayannakos Nikos G. Studying the enternal mass transfer phenomena inside a Ni/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for benzene hydrogenation. //Chem. Eng. J. –2008. -140, №1 – 3. -P.352 -357.

23 Narayanan Sankarasubbier, Sreekanth Gutala. Influence of support on the availability of Nickel in supported catalysts for hydrogen chemisorptions and hydrogenation of benzene//J. Chem. Soc. Faraday Trans. Pt. 1. –1989. -85, №11. -P.3785-3796.

24 Narayanan S. Влияние прокаливания и добавок на восстанавливаемость и дисперсность никеля.//Кém. Közl. – 1989. -70, №1. - P. 59 – 74.

25 Franquin D..., Monteverdi S., Molina S., Bettehar M. M., Fort Y. Kolloidal nanometric particles of nickel deposite on  $\gamma$  – alumina, characteristics and catalytic properties in benzene and styrene hydrogenation // 9 th Int. Symp. Relat. Homogen. and Heterogen. Catal., – Southampton, -1998. - P.167.

26 Пат. 146758 ПНР. Способ каталитического гидрирования бензола до циклогексана. /Maciejczyk Stanislaw, Kasznia Andrzej, Makal Konstanty, Szpanski Józef, Zylinski Marek, Jagiello Tadeusz, Wais Jan; Zaklady Azotowe im. F. Dzierżyńskiego; Опубл. 30.09.89

27 Long Y., Fan Z., Li Y., Tang D., Li Y., Gong J. Оценка характеристик модифицированного небольшим количеством никеля Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -катализатора парафазного гидрирования бензола //Guofang keji daxue xuebao = J. Nat. Univ. Def. Tachnol. -1997. -19, №3. - С.109 – 113.

28 Cesteros y., salagre P., Medina F., Sueras J. E. Catalytic behavior of several Ni/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in the hydrogenation of 1,2,4-trichlorobenzene and benzene to cyclohexane //12<sup>th</sup> International Congress on Catalysis, Granada. Amsterdam etc.: –Elsevier, 2000. -P.2069 – 2074.

29 Savva P. G., Goundani K., Vakros J., Bourikas K., Fountzoula Ch., Vattis D., Lycourghiotis A., Kordulis Ch. Benzene hydrogenation over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared by conventional and sol-gel techniques // Appl. Catal. B. –2008. -79, № 3. -C. 199–207.

- 30 Tomasic V., Gerzina A., Zrncevic S. The influence of thermal treatment on the performance of Ni/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst // Chem. and Biochem. Eng. Quart. – 2000. -14, № 2. – C. 47–52.
- 31 Li Jiang, Qiao Minghua, Deng Jing-fa Amorphous Ni-B/\_g- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst prepared in a modified drying approach and its excellent activity in benzene hydrogenation // J. Mol. Catal. A. – 2001. -169, № 1–2. -P. 295–301.
- 32 Molina R., Poncelet G. Hydrogenation of benzene over alumina - supported nickel catalysts prepared from Ni(II) acetylacetonate // J. Catal. –2001. - Vol.199, №2. -P.162-170.
- 33 Molina R., Poncelet G. Ni/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared via nickel acetylacetonate// EUROPACAT –II: Congr., –Maastricht, 1995. -p. 493.
- 34 Boudjahem A.G., Monteverdi S., Mercy M., Bettahar M.M. Study of nickel catalysts supported on silica of low surface area and prepared by reduction of nickel acetate in aqueous hydrazine.//J. Catal. –2004. –221, №2. -C.325 – 334.
- 35 Garrot G. M., Lepetit C., Kermarec M., Che M. Hydrogenation of benzene  $\eta^2$  – bound silica-supported Ni<sup>I</sup>// EUROPACAT-3: 3<sup>rd</sup> Eur. Congr. Catal. Krakow. – 1997. – P.544.
- 36 Ermakova M.A., Ermakov D.Y. High-loaded nickel-silica catalysts for hydrogenation prepared by sol-gel – Route: structure and catalytic behavior // Appl. Catal. A. –2003. №2. -P.277 – 288.
- 37 Megiris Constantin E., Butt John B. Effects of poisoning on the dynamics of mixed bed reactions 1. Isothermal in a cyclic policy of operation.// Ind and Eng. Chem. Res. – 1990. – 29, №6. -P.1065 – 1072.
- 38 Keane Mark A., Patterson Patricia M. Compensation behavior in the hydrogenation of benzene, toluene, and *o*-xylene over Ni/SiO<sub>2</sub>: Determination of true activation energies//J. Chem. Soc. Faraday Trans. – 1996. – 92, №8. - P.1413 – 1421.
- 39 Guo Shi-Ling, Arai Masahiko, Nishiyama Yoshiyuki. Activation of a silica -supported nickel catalyst through surface modification of the support.//Appl. Catal. – 1990. - 65, №1. -P.31 – 44.
- 40 Natachi Takeshi, Igarashi Akira. Свойства и реакционная способность катализаторов Ni/SiO<sub>2</sub> , приготовленных сверх критической сушкой.//Shokubai = Catalysts and Catalysis. – 1997. -39, №6. -C.470 – 473.
- 41 Takahashi Ryoji, Sato Satoshi, Sodesawa Toshiaki, Kato Masayuki, Takenaka Shoichi, Yoshida Satoshi. Structural and catalytic properties of Ni/SiO<sub>2</sub> prepared by solution exchange of wet silica gel // J. Catal. –2001. –Vol.204, №2. - P. 259–271.
- 42 Castillon F.F., Bodganchihova N., Fuentes S., Avalos-Borja M. Synthesis of Ni/SiO<sub>2</sub> catalysts through precipitation of silica-sols: effect of aging and Ca(Ba) additives// Appl. Catal. A. –1998.-Vol.175, №1-2. -P.55-65.
- 43 Diaz A., Ogriozola J. A., Montes M. Influence of alkali additives on activity and toxicity of H<sub>2</sub>S and thiophene over a Ni/SiO<sub>2</sub> catalyst. // Appl. Catal. A. –1998. –Vol.166, №1. -P.163–172.
- 44 Takahashi Takeshige Abe Kazumasa, Kai Takami. Применение сверхтонких частиц оксида титана, полученных методом газофазной



химической реакции, в качестве носителя катализатора.//Кагаку когаку ромбунсю. – 1990. – 16, №3. -С.584 – 587.

45 Zhu Yi-qing, Lin Xi-ping, Wang Zan-hua, Lai Li-fang. Исследование никелевых катализаторов, полученным методом золь-гель. Влияние атомного отношения Si/Ti на строение и каталитическое действие NiO/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>. //Fenzi cuihua = J. Mol. Catal.(China). –2000. –Vol.14. №3. -P.184–190.

46 Nishiyama Y., Sonehara N. Влияние предварительной обработки угольного носителя на каталитическую активность никельного катализатора.//Танко. – 1989. №140. – С.314 – 316.

47 Sentek Jan, Lewandowski Jerzy, Jedynek Anna. A carbon-supported nickel catalyst for hydrogenation of benzene.// Przem. Chem. –2002. –Vol.81, №4. -P.245–248.

48 З.А. Мансуров., С.К.Танирбергенова., А.Н. Нургалиева. Гидрирование бензола и толуол ана углерод содержащих катализаторах на растительной основе.//Вестн. КазНУ. Сер. хим. – 2010. №2(58). -С.79 – 82.

49 Liglise J., Manoli J. M., Potvin C., Djega-Mariadassou G., Cornet D. The nature of NiMo phases encaged in HY zeolites.//J. Catal. . – 1995. – 152, №2. -P.275 – 290.

50 Jiang Tingshun, Zhao Qian, Yin Hengbo, Lu Lude, Yang Xujie. Синтез мезопористых Ni-содержащих молекулярных сит и их каталитическая активность в гидрировании бензола / // Huagong xuebao = J. Chem. Ind. and Eng. (China). – 2006. –57, № 11. – С. 2610–2615.

51 Wong She-Tin, Lee Jyh-Fu, Chen Jin-Ming, Mou Chung-Yuan Preparation and characterization of MCM-41 and silica supported nickel boride catalysts // J. Mol. Catal. A. - 2001. - 165, № 1-2. - С.159-167.

52 Lewandowska A., Monteverdi S., Bettahar M., Ziolk M. MCM-41 mesoporous molecular sieves supported nickel-physico-chemical properties and catalytic activity in hydrogenation of benzene// J. Mol. Catal. A. –2002. –188, № 1–2. - С. 85–95.

53 Стахеев А. Ю., Шпиро Е. С., Баева Г. Н., Миначев Х. М., Ратнасами П. Гидроизомеризационная активность Ni/ZSM-5 в реакции конверсии бензола. // Тезисы докл. V Всес. конф. по механизму каталитичес. Реакций. – Москва, 1990. - С. 160.

54 Wojcieszak R., Monteverdi S., Mercy M., Nowak I., Ziolk M., Bettahar M. M. Nickel containing MCM -41 and AIMCM -41 mesoporous molecular sieves. Characteristics and activity in the hydrogenation of benzene.// Appl. Catal. A. –2004. –268, № 1 – 2. -P.241 – 253.

55 Gao S., Huang M., Wang W. Исследование селективного гидрирования бензола в циклогексен с использованием Ni –сепиолита как катализатора.//Hunan daxue xuebao ziran kexue ban = J.Hunan. Univ. Natur. Sci. – 1997. – 24, №4. – С.36 – 39.

56 Peng F., Gao S., Huang M., Guo D., Zhou J. Тестирование катализатора Ni –сепиолит по адсорбции водорода // Hunan daxue xuebao ziran kexue ban = J.Hunan. Univ. Natur. Sci. – 1995. – 22, №6. – С.42– 45.

- 57 Huang M., Zhou J., Peng T., Guo D., Yang Lichang, Gao S. Структура и каталитическая активность Ni/сепиолита // Hunan daxue xuebao. Ziran kexue ban.=J. Hunan Univ. Natur. Sci. –1995.-Vol.22, №4. -P. 52-55.
- 58 Luo Lai-tao, Li Song-jun, Deng Geng-feng, Song Nen-an. Влияние промоторов на гидрующие свойства катализаторов Ni/сепиолит // Fenzi cuihua= J. Mol. Catal.(China). –2000. –Vol.14, №1. -P.46-50.
- 59 Yu Zhou-Bin, Qiao Ming-Hua, Li He-Xing, Deng Jing-Fa. Preparation of amorphous Ni-Co-B alloys and the effect of cobalt on their hydrogenation activity.// Appl. Catal. A. –1997. –163, №1 – 2, -P.1 – 13.
- 60 Li Tong-xin., Zhang Xiu-feng., Li He-qiu., Jin Chang-de., Jing Yu-lin., Cui Jin-fong., Wang Da-qng. Исследование ультра дисперсных аморфных никелевых сплавов в качестве катализаторов 1.приготовление и характеристика сплав Ni –B. //Cuihua xuebao= J. Catal. –1995. – 16, № 4. -C.299-303.
- 61 Wang Minwei, Li Fengyi, Zhang Rongbin. Study on catalytic hydrogenation properties and thermal stability of amorphous NiB alloy supported on carbon nanotubes // Catal. Today. – 2004. – 93–95. – С. 603–606.
- 62 Shi Qiuji, Chen Zhaoping, Luo Laitao, Li Fengyi, Wang Xiangsheng. Исследование модифицирования сепиолитоморфного сплава NiB как катализатора// Wuli huaxue xuebao=Acta Phys.- Chim. Sin. –2000. Vol.16, №6. -C.501-506.
- 63 Shi Q., Li F., Luo L., Исследование модифицирования аморфного NiB-сплавного катализатора оксидами легких редкоземельных элементов//J. Mol. Catal. (China). –1999. -Vol.13, №1. -P. 9-14.
- 64 Wei Shiqiang, Wang Xiaoguang, Yin Shilong, Chen Changrong, Liu Wenhan, Zhang Xinji. Кристаллизация при отжиге и каталитическое действие ультрадисперсных аморфных сплавов NiB и NiP // Cuihua xuebao=J. Catal. – 2001. –Vol.22, №2. -P. 113–118.
- 65 Li Tong-xin., Zhang Xiu-feng., Li He-gin and et. Исследование весьма тонкоизмельченных аморфных сплавов никеля как катализаторов. 1. Кинетика гидрогенизации бензола на катализаторах из сплава Ni-B // Cuihua xuebao= J. Catal. –1995. –16, № 5. –С.399–402.
- 66 Cheng Qingyan, Li Wei, Zhang Minghui, Guan Naijia, Tao Keyi. Исследование восстановления и гидрирование бензола на аморфных сплавных катализаторах NiB и NiP методом ИК –спектроскопии in situ. // Cuihua xuebao= J. Catal. –2001. – 22, № 4. –С.326 – 330.
- 67 Wang Minwei, Li Fengyi, Zhang Rongbin. Изучение каталитических свойств в процессах гидрирование и термостабильности аморфного сплава NiB, нанесённого на углеродного нанотрубки // Catal. Today. –2004. -Vol.93–95, -P.603–606.
- 68 Wang Y. –Z., Li X., Li H –X., Wang W. –J. High resistance to aerial oxidation of an amorphous NiB/SiO<sub>2</sub> catalyst: TP-XRD, TPR and related investigation // J. Chem. Technol. and Biotechnol. –2004. –Vol.79, №6. -P.549–553.

- 69 Yang Meihua, Zhang Rongbin, Li Fengyi. Новый аморфный NiB-катализатор, нанесённый на углероде нанотрубки, для гидрирование бензола // *Chin. Chem. Lett.* –2004. -Vol.15, №10. -P.1230–1232.
- 70 Niu Yushu, Li Baoshan, Quan Mingxiu, Hu Zhuangqi. Активность вспененных катализаторов на основе аморфных сплавов в гидрировании бензола // *J. Petrochem.Univ.* – 2001. – 14. №1. – С. 6 – 9.
- 71 Li Fengyi, Zang Rongbin, Li Hailong . Изучение каталитической активности аморфных NiB-сплавов на различных носителях // *Chin.Sci.Abstr.* – 2001. № 5. – P. 626-628.
- 72 Покроевая О. В., Матвеев В. В., Чалых А. Е., Пирогова Г. Н. Синергически эффект на биметаллических Ni- Тс -катализаторах при гидрирование бензола и толуола // *Ж. физ. химии.* –1991.-Т.65, №1. –С. 63-67.
- 73 Szazlik Stefan, Gotebiowski Andzzej, Stotecki Kazimiezz. Процесс изобарической гидрогенизации бензола // *Przem. Chem.* –2006. -Vol.85, №8-9. -С. 665-667.
- 74 Елемесов Е., Занозина П.П., Жанабаев Б.Ж., Утелбаев Б. Жидкофазное гидрирование бензола на сплавном Ni – Ir катализаторе.// *Катализ и Катал.процессы химфармпроизводств: Тез. докл. 2 Вещ. конф. ч.1 – М., 1989. – С.99 – 102.*
- 75 Zhang Guosheng., Shen Ningfu. Каталитическая активность катализаторов на основе аморфного сплава Ni-Zr-Al в гидрировании бензола // *Cuihua xuebao= J. Catal.* –2000. -Vol.21, № 1. – С.67-70.
- 76 Афанасьев П.В., Лунин В.В., Киселев Б.В. Влияние водорода гидридной фазы на формирование каталитически активной поверхности системы/Zr – Ni – Mo – H/ *Ж. физ. химии.* – 1990. – 64, №3. – С.683 – 686.
- 77 Mérida –Robles Josefa, Olevera Pastor Pascual, Rodriguez-Castellón Enrique, Jiménez-López Antonio. Fluorinated alumina pillared  $\alpha$ -zirconium phosphates as supports for metallic nickel catalysts.//*J.Catal.* – 1997. – 169, №1. – P. 317 – 326.
- 78 Salmones J., Zeifert B.H., Hernández J. A., Reynoso R., Nava N., Cavanas-Moreno J.G., Aguilar-Rios G. Raney-nickel-iron catalysts obtained by mechanical alloying: Characterization and hydrogenation activity. //12<sup>th</sup> International Congress on Catalysis, Granada. Amsterdam etc., – Elsevier, 2000. – P.2255– 2260.
- 79 Chen Changrong, Bian Guozhou, Jiang Ming, Wang Xiaohong, Li Zhongrui, Wei Shiqing. Влияние добавок церия на активность и термостабильность сверхвысокодисперсных аморфных сплавов Ni – P в реакции гидрирование бензола.// *Cuihua xuebao= J. Catal.* –1999. – 20, № 6. - С.659 – 663.
- 80 Zeifert B.H., Salmones J., Hernández J. A., Reynoso R., Nava N., Cavanasmoreno J.G., Aguilar-Rios G. Physicochemical and catalytic properties of iron promoted raney-nickel catalysts obtained by mechanical alloying.// *Catal. Lett.* – 1999. – 63, №3 – 4. -P.161 – 165.

81 Тортбаева Д., Турабджанов С. М., Кедельбаев Б. Ш. Жидкофазное гидрирование бензола на скелетных никелевых катализаторах. // Хим. и хим. технол. - 2007. - № 1. - С. 14-16.

82 Тортбаева Д. Р. Ферросплавные катализаторы в процессе гидрирования бензола. // Химическая технология : Тезисы докладов Международной конференции по химической технологии ХТ'07. Т. 5. – М., – 2007. – С. 296-299.

83 Тортбаева Д. Р., Турабджанов С. М., Кедельбаев Б. Ш., Канаева Ж. Разработка оптимальных каталитических систем синтеза циклогексана. // Химическая технология : Тезисы докладов Международной конференции по химической технологии ХТ'07. Т. 5. – М., 2007. – С. 295–296.

84 Pawelec B., Castano P., Arandes J. M., Bilbao J., Thomas S., Pena M. A., Fierro J. L. G. Factors influencing the thioresistance of nickel catalysts in aromatics hydrogenation. // Appl. Catal. A. – 2007. – 317, № 1. – P. 20– 33.

85 Ибраева А. М., Кедельбаев Б. Ш. Разработка оптимальных катализаторов гидрогенизации ароматических соединений. // Химическая технология : Тезисы докладов Международной конференции по химической технологии ХТ'07. Т. 3. – М., 2007. – С. 385–388.

86 An Yue, Chen Changpin, Xu Guohua, Cai Guanming, Wang Qidong. Study on kinetics of hydrogen absorption by metal hydride slurries. II. Hydrogenation of benzene catalyzed by  $MNi_5$  // J. Rare Earths. – 2002. – 20, № 3. – P. 231–233.

87 Chen Changpin, Cai Guanming, Chen Yun, An Yue, Xu Guohua, Wang Qidong Hydrogen absorption properties of the slurry system composed of liquid  $C_6H_6$  and F-treated  $Mg[2]Ni$  // J. Alloys and Compounds. – 2003. – 350. – P. 275-279.

88 Афанасьев П.В., Лунин В.В. Катализаторы на основе водородсодержащих сплавов: закономерности формирования активной поверхности. // 5- Всес. конф. по механизму каталитичес. реакций. – Москва, 1990. – С.174 – 176.

89 Rico J.L., Rajniak P., Pavsky J. Experimental and mathematical modeling of benzene hydrogenation in a mixed bed reactor. Part I: Experimental investigation. // Proc. 5<sup>th</sup> Conf. Appl. Chem. Unit. Oper. and Processes. – Budapest, 1989. – P.647 – 653.

90 Заявка 2782322, Франция. Способ переработки углеводородов с использованием устройства с линейной зоной дистилляции и зоной реакции гидрогенизации бензола/Ambrosino Jean Louis, Viltard Jean Charles, Didillon Blaise; Опубл. 18.02.2000.

91 Melis Stefano, Erby Lara, Sassu Lorenzo, Baratti Roberto. A model for the hydrogenation of aromatic compounds during gasoil hydro processing. // Chem. Eng. Sci. – 2004. – 59, №22 – 23, P. 5671 – 5677.

92 Навалихина М. Д., Каган Д. Н. Разработка новых катализаторов гидрирования, пригодных для гидрооблагораживания моторных топлив, полученных при нефтегазопереработке. // Всероссийская научная

конференция Переработка углеводородного сырья. Комплексные решения\_I (Левинтерские чтения). Тезисы докладов. - Самара, 2006. - С. 108-109.

93 Reesink B. H., Rekker. T., Dijkstra W., Borninkhof F., Berben P. H., Kuijpers E.G.M. Sulphur promoted nickel catalysts for the hydrogenation of benzene.// Book abstr. Congr. EUROPACAT-11. –Maastricht, 1995. -P.438.

94 Zhu yiqing, Wang Zhanghua, Ma Yanfeng, Lin Xiping. Исследованию гидрирующих свойств ультра дисперсных частиц нанесенного никеля.//Shiyouhuagong gaodeng xuexiao xuebao = J. Petrochem. Univ. –1998. – Vol.11, №1. -P.19–22.

95 Toppinen S., Rantakylae T. K., Salmi T., Aittamaa J. The liquid phase hydrogenation of benzene and substituted alkyl benzenes over a nickel catalyst in a semi-batch reactor //Cat. Today. –1997.-Vol.38, -№1. -P. 23-30.

96 Simon L.J., Kooyman P.J., Van Ommen J.G., Lercher J.A. Effect of Co and Ni on benzene hydrogenation and sulfur tolerance of Pt/H-MOR.//Appl. Catal. A. – 2003. – 252, №2. – P.283 – 293.

97 Luo Laitao, Li Songjun, Deng Gengfeng, Li Fengyi. Influence of samarium on the hydrogenation properties of supported nickel catalyst.//React. Kinet. And Catal. Lett. –2002. –Vol.75, №2. -P.289-296.

98 Makishima H., Tanaka Y., Kato Y., Kure S., Shimada H., Matsubayashi N., Nishijima A., Nomura M. Characterization of Ni-W/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> aromatic saturation catalysts used in a one-year commercial HDS run. //Catal. Today. – 1996. –Vol.29, №1–4. -P. 267–271.

99 Ivanov E. A., Reshetnikov S. I., Sidyakin M. V., Startsev A. N.

100 Benzene hydrogenation on sulfide catalyst under unsteady-state conditions.// React. Kinet. and Catal. Lett. – 2003. – 78, № 2. – P. 389–395.

101 Megiris Constantin E., Butt John B. Effects of poisoning on the dynamics of fix bed reactors. 2. Constant conversion policy of operation.//Ind. and Eng. Chem. Res. – 1990. – 29, №6. – P.1072 – 1075.

102 Lin Youxiong, Li Yongjing, Zeng Aiwu, Xiao Lizhen. Применение катализатора LY-9802 на заводе гидрирование бензина крекингом. // Shihua jishu yu yingyong = Petrochem. Technol. and Appl. – 2005. – 23, №5. С.365 – 367.

103 ПАТ №20543196 Россия. Способ приготовления никельхромового катализатора для гидрирования бензола./Суворин А.В., РыКАУ И.А. Оpubл. 20.2.96.

104 Навалихина М.Д., Малкина И.Л.ю Гаранин В.И. Гидрирование бензола и толуол ана никелевых катализаторах, модифицированных гетерополивольфраматами.//Нефтехимия. – 1990ю – 30, №1, - С.26 – 29.

105 Mirodatos C., Dalmon J.A., Martin G.A. J. Steady-state and isotopic transient kinetics of benzene hydrogenation on nickel catalyst. // J. Catal. – 1987. – 105, №2. – p.405–415.

106 Мурзин Д. Ю., Соколова Н.А., Кулькова Н.В., Темкин М.И. Кинетика жидкофазного гидрирование бензола и толуола на никелевом катализаторе.// Кинет и катал. –1989. –Т.30, №6. – С.1352– 1358.

- 107 Мурзин Д. Ю., Кулькова Н.В., Темкин М.И. Жидкофазного гидрирование бензола на никелевом катализаторе в смесях с гексаном.// Кинет и катал. –1990. –Т.31, №1. –С. 229–233.
- 108 Мурзин Д. Ю., Соколова Н.А., Кулькова Н.В., Темкин М.И. Жидкофазного гидрирование бензола на никель-хромовом катализаторе// Хим. пром-ств. –1989. №9. -С.654–656.
- 109 Мурзин Д. Ю., Котова В.Г., Зыскин А. Г., Кулькова Н. В., Темкин М. И. Механизм и кинетика гетерогенно-каталитического гидрирования ароматических соединений в жидкой фазе.// Тезисы докл. V Всес. конф. по механизму каталитичес. Реакций. –Москва, 1990. –С.18–19.
- 110 Fu Songbao, Duan Yanling, Ren Jun, Liu Yudong, Zhu Zehua, Min Enze. Кинетика гидрирования бензола под действием гомогенного комплексного катализатора на основе Ni / // Shiyou huagong = Petrochem. Technol. –2006. –35, № 8. – С. 745–748.
- 111 Ren Jianping. Влияние воды на гомогенность катализатора при гидрогенизации бензола / // Shihua jishu yu yingyong = Petrochem. Technol. and Appl. – 2007. –25, № 5. – С. 406–408.
- 112 Mittendorfer F., Hafner J. Hydrogenation of benzene on Ni(III) – a DFT study.//J. Phys. Chem. B. – 2002. – 106, №5. P.13299 – 13305.
- 113 Liu W., Yan F., Sun G., Da Z., Min E. Исследование гидрирования ароматики на модифицированной слоистой глине, содержащей благодарные металлы.// Cuihua хуебао=J.Catal. – 1996. – 17, №1. –С.55 – 58.
- 114 Kameyama H., Yamasita M., Yamamoto K., Kabe T. Study of catalyst assisted chemical heat pump with reacting couple of benzene hydrogenation/cyclohexane dehydrogenation.//Word. Congr. III chem.. Eng. – Tokyo, 1986. –Vol.1, -P. 649–652.
- 115 Lin Shawn D., Vannice M., Albert. Hydrogenation of aromatic hydrocarbons over supported Pt catalyst. III reaction models for metal surfaces and acidic sites on oxide supports. // J. Catal. –1993. –Vol.143, №2. -P.563–572.
- 116 А.С. 674292. СССР. Способ приготовления катализатора для гидрирования бензола. / С. И., Печенюк, А. З. Рубинов; Оpubл. 07.12.88, Бюл. №45.
- 117 Bodomolova O. B., Ostrovskii N. M., Smolikov. M. D., Belyi a. S., Duplyakin V. K. Contribution of electron-deficient platinum to benzene hydrogenation and its activation by water.// Reakt. Kinet. And Catal. Lett. – 1989. –Vol.40[I], №1. -P . 131-136.
- 118 Licciar dello A., Iacona F., Pignataro S., Parmaliana a., Frusteri F., Giordano N. Activity and surface composition of sputter-deposited Pt / $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. // Mater. Sci. And Eng. A. – 1989. №116. -P. 65-70.
- 119 Vlaev L. T., Mohamed M. M., Damyanob D. P. Promotion of Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts with chromium ions and investigation of the changes in their hydrogenating/dehydrogenating activity. // Appl. Catal. –1990. –Vol.63, №2. -P. 293–304.
- 120 Capannelli G., Bottino A., Gao Ge., Grosso A., Servida A., Vitulli G., Mastantuono A., Lazzaroni R., Salvadori P. Porous Pt / $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalytic

membrane reactors prepared using mesitylene solvated Pt atoms. // Catal. Lett. – 1993. –20, №3–4. -P.287–297.

121 Wang Jun, Huang Limin, Li Quanzhi. Influence of different diluents in Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst on the hydrogenation of benzene, toluene and o-xylene. // Appl. Catal. A. – 1998. -Vol.175, №1- 2. -P. 191-199.

122 Abdul Rashid K. K., Lakshmi K. V., Nandan M., Xavier K.O., Sen B. Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for benzene hydrogenation// Stud. Surface Sci. and Catal. –1998. №113. -P.829-834.

123 Yang X., Yao L. Модифицирующее влияние Cu на Pt в катализаторе Pt – Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. // Fenzi Cuihua = J. Mol. Catal. – 1989. –Vol.3, №1. – P. 22-28.

124 Cavalca C.A., Haller G. L. Solid electrolytes as active catalysts supports: Electrochemical modification of benzene hydrogenation activity on Pt/ $\beta$ ''(Na) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. // J. Catal. –1998. -Vol.177, №2, -P. 389-395.

125 Fujikawa Takashi, Idei Kazuo, Usui Kazushi. Aromatic hydrogenation of distillate over B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported Pt-Pd catalyst. //Sekigu Gakkaishi = J. Jap. Petrol. Inst. –1999.-Vol.42, №4. -P. 271-274.

126 Никитина М.А., Зосимова П.А. Биметаллические Pt-Ir катализаторы гидрирования//Материалы Международной конференции молодых ученых по фундаментальным наукам “Ломоносов-2006”. –Москва: Химия, 2006. -Т.1. -74с.

127 Lu Shuling, Lonergan William W., Bosco Jeffery P., Wang Songrui, Zhuuexiang., Xie Youchang., Chen Jinguang G. Низкотемпературное гидрирование бензола и циклогексана: сравнительное исследование нанесённых на  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> биметаллических PtCo- и PtNi кат-ров. //J. Catal. – 2008. – 259, №2. С.260 – 268.

128 ПАТ. 5962755 США. Способ изомеризации смесей, содержащих бензол/ Blommel Paul George, Gosling Christopher David, Wilcher Steve A.; Опубл. 05.10.1999.

129 Lin Shawn D., Vannice M., Albert. Hydrogenation of aromatic hydrocarbons over supported Pt catalyst. 1. Benzene hydrogenation. // J. Catal. – 1993. -Vol.143, №2. -P.539 – 553.

130 Ali A. –G. A., Ali L. J., Aboul –Fotouh S. M., Aboul –Gheit A.K. Hydrogenation of aromatics on modified platinum –alumina catalysts. //Appl. Catal. A. – 1998. – 170, №2. – P.285 – 296.

131 Liu Wei-Cheng, Yan Jing-qing, Jiang Bing-Nan. Кинетические модели для реакций в импульсном режиме и их дискриминация. Цуйхуа сюэбао = J. Catal. – 1990. – 11, №2. – С.92 – 100.

132 Yuan You-xue, Huang Mei-yu, Jiang Ying-yan. Синтез платинового комплекса полиалюмазана и его каталитическая активность в гидрировании и окислении. // Цуйхуа сюэбао = J. Catal. –1988. -Vol. 9, №2. -P. 223-226.

133 Казанцев. Р. В. Исследование сильного взаимодействия металл-носитель кинетическими методами: автореф. ...кан. хим. наук.:117913 – М.:ИОХ РАН, 2002, –24с.

134 Davydov V. Ya., Sheppard N., Osawa E. An infrared spectroscopic study of the hydrogenation and dehydrogenation of the complexes of aromatic compounds and of fullerene  $C_{60}$  with silica- supported platinum // *J. Catal.* –2002. -Vol.211, №1. -P.42-52.

135 Akkulov A. G., Zakarina N. A. The properties of alumina – platinum catalysts or benzene hydrogenation prepared by combined impregnation of carrier with the solutions of  $H_2PtCl_6$  and some other acids. //EUROPAC-3: 3<sup>rd</sup> Eur. Congr. Catal., Krakow, Book Abstr. Vol.2 – Krakow, 1997. – P.557.

136 Lafyatis David S., Creten Glenn, Dewaele Olivier, Froment Gilbert F. A simple method of estimating surface reaction rates by moment analysis of TAP reactor pulse experiments; application to benzene hydrogenation //*Can. J. Chem. Eng.* – 1997. – 75, №6, - P1100 – 1107.

137 Fujikawa T., Tsuji K., Mizuguchi H., Godo H., Idei K., Usui K. EXAFS characterization of bimetallic Pt – Pd/ $SiO_2$  –  $Al_2O_3$  catalysts for hydrogenation of aromatics in diesel fuel.//*Catal. Lett.* – 1999. – 63, № 1 – 2. P.27 – 33.

138 Aksoylu A. E., Faria J. L., Pereira M. F. R., Figueiredo J. L., Serp P., Hierso J.-C., Feurer R., Kihn Y., Kalck P. Highly dispersed activated carbon supported platinum catalysts prepared by OMCVD: a comparison with wet impregnated catalysts. // *Appl. Catal. A.* - 2003. - 243, № 2. - C. 357-365. - АНГЛ.

139 Job Nathalie, Ribeiro Pereira Manuel Fernando, Lambert Stéfanie, Cabiac Amandie, Delahay Gérard, Colomer Jean Paul. Highly dispersed platinum catalysts prepared by impregnation of texture-tailored carbon xerogels.//*J. Catal.* – 2006. – 240, №2. P.160 – 171.

140 Sirinivas S. T., Kanta P. Raw. Direct observation of hydrogen spillover on carbon- supported platinum and its influence on the hydrogenation of benzene.//*J. Catal.* – 1994. – 148, №2. – P.470 – 477.

141 Pawelec B., La Parola V., Novarro R. M., Murcia-Mascarós S., Fierro J. L. G. On the origin of the high performance of MWNT –supported PtPd catalysts for the hydrogenation of aromatics.//*Carbon.* – 2006. – 44, №1. P.84 – 98.

142 Erhan Aksoylu A., Fraitas M. M. A., Figuerredo J. L. Bimetallic Pt –Sn catalysts supported on activated carbon. I. The effects of support modification and impregnation strategy.//*Appl. Catal. A.* – 2000. – 192, №1. – P.29 – 42.

143 De Miguel S. R., Torres G., Castro A. A., Scelza O. A. Effect of the carbon burn-off on the performance of activated carbon as a support for hydrogenation catalysts. //*React. Kinet. And Catal. Lett.* –1993. -Vol. 51, №2. - P.443-447..

144 Bergem H., Blekkan E. A., Holmen A. Aromatics hydrogenation over supported platinum catalyst: the influence of sulfur on the kinetics of toluene hydrogenation over Pt/Y zeolite catalysts // *Stud. Surface Sci. and Catal.* –1997. – Vol.106, -P. 391–402.

145 Wang J., Li Q., Yao J. Effect of metal-loading dealuminated Y zeolite catalysts on the hydrogenation of benzene. // *Appl. Catal. A.* –1999. -Vol.184, №2. -P.181-188.

146 Parmaliana A., Alekseev O. S., Nesterov G. A., Rundin Ya. A., Giordano N. Dispersity effect of platinum supported honeycomb carrier on its



activity in benzene hydrogenation. //React. Kinet. And Catal. Lett. –1986. -Vol.32, №1. -P.199-204.

147 Castano P., Gutierrez A., Pawelec B., Fierro J. L., Aguayo A. T., Arandes J. M. Effect of the support on the kinetic and deactivation performance of Pt/support catalysts during coupled hydrogenation and ring-opening of pyrolysis gasoline. // Appl. Catal. A. – 2007. – 333, № 2. – С. 161–171.

148 Yoshimune Miki, Yoshinaga Yusuke, Okuhara Toshio. A novel shape-selective catalyst, Pt-promoted  $\text{Rb}_{[2.1]}\text{H}_{[0.9]}\text{PW}_{[12]}\text{O}_{[40]}$ , for hydrogenation of aromatic compounds. // Chem. Lett. - 2002. № 3. - С. 330-332.

149 Kimbara Naoto, Charland Jean-Pierre, Wilson M. F. Hydrogenation of aromatics in synthetic crude distillates catalyzed by platinum supported in molecular sieves.//Ind. and Eng. Chem. Res. – 1996. – 35, №11. – P.3874 – 3883.

150 de Mallmann A., Barthomeuf D. Correlation between benzene hydrogenation activity and zeolit basicity in Pt –faujasites.//J. chim. phys. et phys.-chim. biol. – 1990. – 87, №4. – P.535 – 538.

151 Казанцев Р. В., Гайдай Н. А., Некрасов Н. В., Тенчев К., Петров Л., Лapidус А. Л. Кинетика гидрирования бензола и толуола на катализаторе Pt/TiO<sub>2</sub>. // Кинет. и катал. – 2003. –44, № 4. - С. 580–586.

152 Трушин Д. В., Казанцев Д. В., Гайдай Д. В., Некрасов Н.В., Лapidус А. Л. Применение кинетических и изотопных методов для оценки эффекта сильного взаимодействия металл-носитель. // Тезисы докл. Республ. науч. техн. конф. по химии. – Чедоксары, 2002. –С.59-61.

153 Barbier J., Marecot P., Tifouti L. Modification of the electronic properties of Pt catalysts induced by sulfur adsorption or coke deposition. //React. Kinet. And Catal. Lett. –1986. –Vol.32, №2. -P.269–274.

154 Bratlie Kaitlin M., Montano Max O., Flozes Lucio D., Paajanen Matti, Somorjai Gabor A. Изучение гидрогенизации бензол ана Pt(III) методами колебательной спектроскопии суммарных частот и туннельной сканирующей микроскопии под высоким давлением. //J.Amer. Chem. Soc. –2006. –Vol.128, №39. –С.12810–12816.

155 Мельдешов А. А., Утелбаева А. Б., Алимжанова А. А., Утелбаев Б.Т. Катализаторы превращения углеводородов. //Казахст. –Брит. техн. ун-т. –Алматы, 2007. –24с.

156 Dominguez Francisco, Sanchez Jorge, Arteaga Geomar, Choren Eduardo. Gallia as support of Pt in benzene hydrogenation reaction // J. Mol. Catal. A. –2005. – 228, № 1–2. –С. 319–324.

157 Horváth Istvan T. Гомогенный платиновый катализатор в стационарной фазе  $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  для гидрирования Аренов. //Angew. Chem. – 1991. – 103, №8. – С.1042 – 1044.

158 Efremenko I. G., Perkas N. V., Zakumbaeva G. D. EHT/AP study of Pt clusters structure influence on hydrogen activation in benzene hydrogenation.//EUROPAC-II: Congr., –Maastricht, 1995. – С.68.

159 Утелбаев Б. Т., Келарев В.И., Ермаханов М. Н., Кошелев В. Н. Гидрирование бензола с использованием мелкодисперсных катализаторов на

основе металлов платиновой группы.//Нефтехимия. – 1996. – 36, №4. - С.326 – 329.

160 Takahashi Takeshide, Kai Takami, Kimura Hisamichi, Inoue Akihisa. Hydrogenation of benzene over catalyst prepared from amorphous Pd-Zr alloy //Mater. Trans. – 2001. – 42, №8. -P.1599 – 1602.

161 Arribas M. A., Marquez F., Martinez A. J. Activity, selectivity, and sulfur resistance of Pt/WO<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub> and Pt/beta catalysts for the simultaneous hydroisomerization of n-heptane and hydrogenation of benzene. //J. Catal. –2000. –Vol.190, №2. -P.309–319.

162 Pawelec B., Mariscal R., Navarro R. M., van Bokhorst S., Rojas S., Fierro J. L. G. Hydrogenation of aromatics over supported Pt-Pd catalysts // Appl. Catal. A. – 2002. –225, № 1–2. – С. 223–237.

163 Abu Bakar N. H. H., Bettahar M. M., Abu Bakar M., Monteverdi S., Ismail J., Alnot M. PtNi catalysts prepared via borohydrite reduction for hydrogenation of benzene.//J. Catal. – 2009. – 265, №1. P.63 – 71.

164 Morin C., Simon D., Saulet P. Intermediates in the hydrogenation of benzene to cyclohexene on Pt(III) and Pd(III): A comparison from DFT calculations.//Surface Sci. – 2006. – 600, №6. – P.1339 – 1350.

165 Mignard S., Marchal N., Kasztelan S. Effect of H<sub>2</sub>S and NH<sub>3</sub> on aromatics hydrogenation over sulfided Pt and NiMo based hydrotreating catalysts.//Bull. Soc. chim. belg. – 1995. – 104, №4 – 5. – P.259 – 263.

166 Заявка 2319781 Великобритания. Одновременная гидрогенизация и изомеризация бензола /Lee Chung-Her, Tsai Chi-Hsing, Fung Jingly; Оpubл. 3.6.98.

167 Эфендиев А.А., Султанов Ю.М., Аманов Э.Б., Шариф-заде Н.Ф. Исследование полимерных комплексов платины в качестве катализаторов гидрирование бензола.//18 Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. –Москва, 2007. –Т.3. –С.282.

168 Аманов Э. Б., Эфендиев А. А. Получение комплексов поли-4-винилпиридина с платиной и исследование их в качестве катализатора в реакции гидрирования бензола // Азерб. хим. ж. – 2006. № 2. – С. 96–97.

169 Simon L. J., van Ommen J. G., Jentys A., Lercher J. A. Sulfur-tolerant Pt-supported catalysts for benzene hydrogenation. II. Influence of cation exchange level for Pt/MOR-based catalysts // J. Catal. – 2001. –203, № 2. -P. 434–442.

170 Григорян А. Ш. Зависимость активностей нанесённых палладиевых катализаторов гидрирование бензола от их состава и способа приготовления//Тез. докл. Семина. –совещ. – 4 «Потребители и производители орган. реактивов» . – Ереван, 1990. – С.68.

171 Wu S. -h, Yang S. -j., Huang W. -p., Lin X. -b., Wang X. -k. Приготовление высокодисперсных нанесённых металлических катализаторов методом низкотемпературной конденсации паров металла. 4. Изучение методами просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции, РЭС и хемосорбции, а также гидрирующей активности Pd катализаторов//Цуйхуа сюэбао = J. Catal. – 1990. – 11, №4. С.290 – 297.

172 Hu Linjie, Xia Guofu, Qu Lianglong, Li Can, Xin Qin, Li Dadong. Strong effect of transitional metals on the sulfur resistance of Pd/HY- $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts for aromatic hydrogenation // *J. Mol. Catal. A.* –2001. –171, № 1–2. –С. 169–179. - Англ.

173 Заявка 2904783 Франция. Алюмооксид с мультипористой структурой, катализатор и способ селективного гидрирования пиролизного бензина / Liu Zhongneng, Xie Zaiku, Jiang Xinghua, Wu Xialing, Hou Minbo, Zong Hongyuan.; Опубл. 15.02.2008

174 Zhou Zhi-ming, Li Zhuo, Chen Zhen-min, Yuan wei-hang. Кинетика парафазного гидрирование бензола на Pd/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  // *Shiyou huagong = Petrochem. Technol.* –2003. –Vol.32, №5. –С. 392–397.

175 Hu Linjie, Xia Guofu, Qu Lianglong, Li Mingfeng, Li Can, Xin Qin, Li Dalong. The effect of chromium on sulfur resistance of Pd/HY- $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts for aromatic hydrogenation. // *J. Catal.* –2001. –Vol.202, №2. –P.220–228.

176 Chen Shouzheng. Исследование методом ИКС с фурье-преобразаванием адсорбции и гидрирование бензола на поверхности Pd/ $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .// Фэнцзи Куихуа = *J. Mol. Catal.* – 1991. –Vol.5, №2. – P.147–153.

177 Прибытков А.С., Баева Г.Н., Телегина Н.С., Тарасов А.Л., Стахеев А.Ю., Кустов Л.М., Тельнов А.В., Голубева В.Н. Влияние электорнного облучения на каталитические свойства нанесенных Pd-катализаторах.// *Кинетика и катализ.* – 2006, –Т. 47, №5. –С. 788–792.

178 Alekseev O. S., Zaikovskii V. I., Rundin Yu. I. Pd/ $\text{SiO}_2$  Effects of the interaction of dispersed metal particles with the support in catalysts prepared using organometallic compounds. V. Influence of group IVB ions on adsorption and catalytic properties of Pd/ $\text{SiO}_2$ . // *Appl. Catal.* – 1990. – 63, №1. – P.37 – 50.

179 Gao Hanrong, Angelici Robert J. Combination catalysts consisting of a homogeneous catalyst tethered to a silica –supported palladium heterogeneous catalyst: Arene hydrogenation// *J. Amer. Chem. Soc.* – 1997. – 119, №29. P.6937 – 6938.

180 Venezia A. M., La Parola V., Powelec B., Fierro J. L. G. Hydrogenation of aromatics over Au-Pd/ $\text{SiO}_2$  catalysts; support acidity effect// *Appl. Catal.* – 2004. – 264, №1. -P.43 – 51.

181 Horvath A., Beck A., Koppany Zs., Sarkany A., Gucci L. Sol-derived Pd/ $\text{SiO}_2$  catalyst: Characterization and activity in benzene hydrogenation // *J. Mol. Catal. A.* – 2002. – 182-183. –С. 295–302.

182 Лавренко С. П., Зайковский В. И., Семиколенов В. А. Влияние условия приготовления на свойства катализаторов Pd/C в гидрировании бензола//Регион шк.семин. мол. ученых «Катал. в нефтехимии и нефтеперераб.» – Омск, 1990. – С.48 – 50.

183 Ногин Ю.Н.ю Рындин Ю. А. Влияние ионов Pr на свойства Pd, нанесенного на ультрадисперсный алмаз и графит из металлоорганических предшественников// *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. н.* – 1990. №6. – С.27 – 34.

184 Krishnankytty Nalini, Vannice M. Albert. The effect of pretreatment on Pd/C catalysts. // *J. Catal.* . – 1995. –Vol.155. №2. -P.327–335.

- 185 Zhang A. M., Dong J.L., Xu Q.H., Ree H.K., Li X.L. Palladium cluster filled in inner of carbon nanotubes and their catalytic properties in liquid phase benzene hydrogenation.//Catal. today. – 2004. -Vol.93-95, -P.347-352.
- 186 Martin N., Fuentes S. Characterization of palladium-graphite samples after gasification with oxygen. //Carbon. – 1988. –Vol.26, №6. -P.795–799.
- 187 Конюхов В. Ю., Третъяков С. Д., Зыскин А. Г., Кулькова Н. В., Темкин М. И. Кинетика жидкофазного гидрирования бензола палладиевом катализаторе и толуола на палладиевом и платиновом катализаторах. // Кинет. и Катал. – 1987, –Т.28, №2. –С.360–365.
- 188 Xia Guo-fu, Hu Lin-jie, Nie Hong, Shi Ya-hua, Li Da-dong. Sulfur resistant bimetallic noble metal catalysts for aromatic hydrogenation of diesel fuel//Shiyou хuebao. Shiyou jiagong = Asta Petrol. Sin. Petrol. Process. Sec. – 2001. – 17. №1, P.25 – 29.
- 189 Liang Shun-qin, Liu Gen-shen, Li Si-qin, Men Xiao-tang. Характеристические тесты нового катализатора первой стадии гидрирования пиролизного бензина// Shihua jishu yu yingyong = Petrochem. Technol. and Appl. – 2000. – 18, №3. – С. 134 – 136.
- 190 Lu Renqing, Tangbo Hejin, Cao Zuogang, Qiu Guangmin. Характеризация катализатора Pd/MCM-41 и селективное гидрирование. //Shiyou lianzhi yu huagong= Petrol. Process. and Petrochem. –2005. –Vol.36, №6. -P. 44–48.
- 191 ПАТ. 5264641 США. Гидрирование ароматических соединений на катализаторах, содержащих кристаллические высокопористые оксиды /Borghard William S., Chu Cynthia., Degan Thomas F., Shih Stuart S. Mobil Oil Corp.; Опубл. 23.11.92.
- 192 Poondi D., Vannice M. A. Competitive hydrogenation of benzene and toluene on palladium and platinum catalysts//J. Catal. – 1996. – 161, №2. – С.742 – 751.
- 193 Kepiriński Leszek, Wolcyrz Marek, Okal Janina. Effect of chlorine on microstructure and activity of Pd/CeO<sub>2</sub> catalysts//J. Chem. Soc. Faraday Trans. – 1995. №3. – P. 507 – 515.
- 194 Takahashi Takeshige, Nishi Yoshinori, Otsuji Nobuyuki, Kai Takami, Masumoto Takeshi, Kimura Hisamichi. Hydrogenation of cyclohexane and benzene over an amorphous Pd-Zr alloy //Can. J. Chem. Eng. – 1987, –Vol.65, №2. -P.274–279.
- 195 Niwa Shu-ichi, Mizukami Fujio. Свойства рутениевых катализаторов, приготовленных методом химического смешения//Юокагаку = J. Jap. Oil. Chem. Soc. – 1990. – 39, №2. С. 105 – 110.
- 196 Vander Steen P. J., Scholten J. J. F. Selectivity to cyclohexene in the gas phase hydrogenation of benzene over ruthenium, as influenced by reaction modifiers. 1. Adsorption of the reaction modifiers water and ε-caprolactam, on ruthenium//Appl. Catal. – 1990. – 58, №2. – 289.
- 197 Hronec M., Kralik M., Cvangrosova Z., Kucera M., Palma G., Corain B. Relationship between hydrophilicity of a support and selectivity in the liquid phase

hydrogenation of benzene to cyclohexene over supported ruthenium catalysts.// Boor Abstr. EUROPACAT-II: Congr. –Maastricht, 1995. -P.604.

198 Shi Rui-juan, Liu Shou-chang, Wang Hui, Zhang Hong-quan, Wang Ke. Изучение катализатора Ru –M<sub>1</sub> – M<sub>2</sub>, полученного методом осаждения, для селективного гидрирования бензола в циклогексен// Fenzi Cuihua = J. Mol. Catal. (China). – 2005. – 19, №2. –С.141 – 145.

199 Liu Shouchang, Liu Zhongyi, Liu Yanli, Wu Yongmei, Wang Zheng, Zhu Weina. Effect of lanthanum on performance of Ru- B amorphous alloy catalyst for benzene selective hydrogenation //J. Rare Earths. – 2006. – 24, №4. - P.456 – 460.

200 Song Ying, Jin Chang-qng, Xue Wei, Wang Yan-ji. Изучение селективного гидрирования бензол до циклогексена над RuZn@SiO<sub>2</sub> //Hebei gongye daxue xuebao = J. Hebei Univ. Technol. – 2009. – 38, №1. С.12 – 16.

201 Miura H., Taguchi H., Oki K., Sudyama K., Matsuds T. Приготовление нанесенных биметаллических Ru-Pt-катализаторов с помощью постадийной пропитки рутеноценом. //Сёкубай = Catalyst. – 1988. –Vol.30, №6. -P. 372–375.

202 Angeles Aramendia Maria, Borau Victoriano, Jimenez Cesar, Marinas Jose Maria, Rodero Francisco. Hydrogenation of benzene over new supported ruthenium catalysts.// Gazz. chim. ital. – 1987. №1. -P.39– 42.

203 Lopez T., Lopez-Gaona A., Gomez R. Synthesis, characterization and activity of Ru/SiO<sub>2</sub>, catalysts prepared by the sol-gel method// J. Non- Cryst. Solids. – 1989. – Vol.110, №2– 3. – P.170– 174.

204 Xie Songhai, Qiao Minghua, Li Hexing, Wang Weijiang, Deng Jing-Fa. A novel Ru-B/SiO<sub>2</sub> amorphous catalyst used in benzene selective hydrogenation. //Appl. Catal. A. – 1999. –Vol.176, №1. – P.129–134.

205 Kluson P., Cerveny L. Hydrogenation of substituted aromatic compounds over a ruthenium catalysts //J. Mol. Catal. – 1996. -Vol.108, №2. - P.107-112.

206 Wang Hui, Liu Zhongyi, Shi Ruijuan, Zhang Yongna, Zhang Hongquan, Liu Shouchang. Дезактивация и регенерация аморфных Ru-La-B/ZnO<sub>2</sub> катализаторов для селективного гидрирование бензола в циклогексен.//Cuihua хуеbao =Chin. J. Catal. – 2005, - Vol.26, №5. -P.407–411.

207 Ronchin Lucio, Toniolo Luiqi. Supported Ru catalysts: a study of the influence of supports, promoters and preparative variables on the catalytic activity and selectivity //React. Kinet. and Catal. Lett. – 2003. – Vol.78, №2. – P.281– 289.

208 Tang Lei, Shi Qiujie, Chen Weiqing, Сплав Ru-B на носителе из кислотномодифицированного сепиолита, использованный в качестве катализатора в селективно гидрировании бензола до циклогексена.// Shiyou huagong = Petrochem. Technol. – 2005. – Vol.34, №12. -P.1140–1144.

209 Утелбаев Б. Т., Келарев В. И., Ермаханов М. Н., Кошелев В. Н. Влияние добавок оксидов металлов на жидкофазного гидрирование бензола в присутствии мелкодисперсного рутениевого катализатора//Нефтеперераб. и нефтехимия (Москва). – 1996, №3. –С. 31 – 33.

210 Milone C., Neri G., Donato A., Musolina M. G., Mercadante L. Selective hydrogenation of benzene to cyclohexene on Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>//J. Catal. – 1995. – 159, №2. – P. 253 – 258.

211 Утелбаев Б. Т., Келарев В. И., Кошелев В. Н., Ермаханов М. Н. Гидрирование бензола на нанесенном рутениевом катализаторе, активированном водородом в присутствии водяного пара// Нефтеперераб. и нефтехимия (Москва). – 1996, №4. –С. 34 – 36.

212 Marconi Guido, Caporusso Anna Maria, Vitulli Giovanni, Carapelli Gustavo, Hoang Manh, Turney Terence W. Nanostructured ruthenium on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for the efficient hydrogenation aromatic compounds.// J. Organomet. Chem. – 2004. – Vol.689, №3. – P. 639– 646.

213 Mazzieri Vanina A., L'Argentiere Pablo C., Figoli Nora S. Influence methanol addition during selective hydrogenation of benzene to cyclohexene //React. Kinet. and Catal. Lett. – 2004. –Vol.81, №1. -P.107–112.

214 Елемесов Е., Утелбаев Б. Т., Колчин А. М., Занозина П. П., Жанабаев Б. Ж. Гидрирование бензола в проточном режиме на рутениевом катализаторе. //Хим. Пром-сть. – 1988. №11. –С.31–32.

215 Van Der Steen P. J., Scholten J. J. F. Selectivity to cyclohexene in the gas phase hydrogenation of benzene over ruthenium, as influenced by reaction modifiers. II. Catalytic hydrogenation of benzene to cyclohexene and cyclohexane.//Appl. Catal. –1990. - Vol.58, №2. -P.291-304.

216 Liu Jian-Liang, Zhu Ling-Jun, Pei Yan, Zhuang Ji-Hua, Li Hui, Li He-Xing, Qiao Ming-Hua, Fan Kang-Nian. Ce-promoted Ru/SBA-15 catalysts prepared by a “two –solvents” impregnation method for selective hydrogenation of benzene to cyclohexene//Appl. Catal. – 2009. – 353, №2. P. 282 – 287.

217 Chen Ping, Song Ming-gang, Fan Bin-bin, Ma Jing-hong, Li Rui-feng. Катализ с использованием композитного катализатора Ru (основание Шиффа) Y-цеолит для гидрирования бензола// Ranliao huaxue хуебао = J. Fuel Chem. and Technol. - 2006. – 34, № 3. – С. 364–367.

218 Sun C., Peltre M.-J., Briend M., Blanchard J., Fajerweg K., Krafft J.-M., Breysse M., Cattenot M., Lacroiz M. Catalysts for aromatic hydrogenation in presence of sulfur: reactivities of nanoparticles of ruthenium metal and sulfide dispersed in acidic Y zeolites// Appl. Catal. A. – 2003. –Vol.245, №2. -P.245–256.

219 Masthan S. K. Influence of support on ruthenium dispersion and hydrogenation activity of supported ruthenium catalysts: Ru/ZrO<sub>2</sub> and Ru/TiO<sub>2</sub> systems// Indian J. Chem. A. – 1996. – 35, №1. – P.31 – 36.

220 Sun Haijie, Zhang Cheng, Yuan Peng, Li Jianxin, Liu Shouchang. Получение и модифицирующие свойства новых аморфных Ru-Fe-B/ZrO<sub>2</sub> кт-ров для селективного гидрирования бензол ана циклогексан// Cuihua хуебао = Chin. J. Catal. – 2008. – 29, №5. – С. 441 – 446.

221 Yang Xin-Li, Guo Yi-Qun, Liu Shou-Chang. Каталитическое гидрирование бензола в циклогексен на аморфном образце Ru-Co/ZrO<sub>2</sub> // Yingyong huaxue = Chin. J. Appl. Chem. –2003. – 20, № 4. – С. 379–381.

- 222 Liu Shouchang, Guo Yiqun, Yang Xinli, Ji Yongliang, Luo Ge. Кинетика селективного жидкофазного гидрирования бензола в циклогексен // Cuihua xuebao = Chin. J. Catal. – 2003. – 24, № 1. – С. 42–46.
- 223 Wang Shengzhi, Lin Jinpeng, Luo Ge, Wang Hairong, Xie Yunlong, Liu Shouchang. Селективное жидкофазное гидрирование бензола в циклогексен на катализаторах Ru-M-B/ZrO<sub>2</sub> // Zhengzhou daxue xuebao. Lixue ban = J. Zhengzhou Univ. Natur. Sci. Ed. - 2002. – 34, № 4. - С. 78-81.
- 224 Wang Jian-Qiang, Guo Ping-Jun, Qiao Ming-Hua, Fan Kang-Nian. Влияние модифицирующих добавок на селективное гидрирование бензола на Ru/ZrO<sub>2</sub>, xH<sub>2</sub>O// Fudan Xuebao. Ziran kexue ban = J. Fudan Univ. Natur. Sci. – 2004. – Vol.43, №4. – P.610– 614.
- 225 Wang Jianqiang, Xie Songhai, Chen Haiying, Hu Jianguo, Fan Kangnian, Qiao Minghua. Получение и каталитическая активность Ru/ZrO<sub>2</sub>, xH<sub>2</sub>O. в селективном гидрировании бензола. Fudan xuebao. Ziran kexue ban = J. Fudan Univ. Natur. Sci. – 2002. – Vol.41, №4. – P.429– 432.
- 226 Boricha A.B., Mody H.M., Bajaj H.C., Jasra Raksh V. Hydrogenation of benzene over ruthenium- exchanged montmorillonite in the presence of thiophene.// Appl. Clay Sci. – 2006. – Vol.31, № 1–2. -P.120–125.
- 227 Du Xi, Wang Jun, Shi Ying, Hu Jia-yuan. Сравнение каталитической активности Ru-Pd/активированный уголь в процессе жидкофазного гидрирования замещенных бензолов//Xinan minzu xueyuan xuebao = J. Southwest Univ. Nat. Natur. Sci. Ed. – 2004. – 30, №3. – P. 291 – 294.
- 228 Колюхов В. Ю., Третьяков С. Д., Кулькова Н. В., Темкин М. И. Кинетика жидкофазного гидрирования бензола на рутениевом катализаторе. //Кинет. и Катал. – 1987. -Т.28, №2. -С.495-499.
- 229 Nagahara Hajime. Парциальное гидрирование бензола на рутениевых катализаторах// Shokubai = Catalysts and Catalysis. – 2003. – 45, № 1. –С. 20–22.
- 230 Liu Shouchang, Liu Zhongyi, Luo Ge, Han Minle. Характеризация Ru-Zn- катализаторов, полученных методом осаждения, для селективного гидрирования бензола в циклогексен //Shiyou huagong = Petrochem. Technol. – 2002. - Vol.31, №9. -P.720-724.
- 231 Liu Shouchang, Luo Ge, Xie Yunlong. Изучение Ru-Zr катализатора, полученного методом осаждения, и испытанного в процессе селективного гидрирования бензола в циклогексен. // Fenzi cuihua = J. Mol. Catal. (China). – 2002. – Vol.16, №5.-P. 349–354.
- 232 Liu Shouchang, Liu Zhongyi, Wang Zheng, Zhao Shuhui, Wu Yongmei. A novel amorphous alloy Ru-La-B/ZnO<sub>2</sub> catalyst with high activity and selectivity for benzene selective hydrogenation. //Appl. Catal. A. – 2006. – Vol.313, №1. - P.49–57.
- 233 Liu Shouchang, Liu Zhongyi, Zhao Shuhui, Wu Yongmei, Wang Zheng, Yuan Peng. Study on the nanosized amorphous Ru-Fe-B/ZnO<sub>2</sub> alloy catalyst for benzene selective hydrogenation to cyclohexene. //J. Natur. Gas Chem. – 2006. №15. -P.319–326.

234 Plassersud Laurent, Süß-Fink Georg. Catalytic hydrogenation of benzene derivatives under biphasic conditions using tetra nuclear ruthenium clusters//Chimia. – 1997. – 57, №7. – P. 479.

235 Zhang Li, Zhang Yu, Zhou Xiang-Ge, Li Rui-Xiang, Li Xain-Jun, Tin Kim-Chung, Wang Ning-Bew. Синтез комплексов Ru-эта{6}-C[6]H[6]-дифосфин и их каталитические свойства в гидрировании бензола. // J. Mol. Catal. – 2006. – Vol.256, №1–2. -P. 171–177.

236 Пат. 5254763 США. Catalyst and process for the selective hydrogenation of benzene /Gill Udai S., Fairbridge Craig W., Farnand Brian A.; Оpubл. 19. 10. 93.

237 Su árez Trino, Guzmán Angie, Fontal Bernardo, Reyes Marisela, Bellandi Fernando, Contreras Ricardo R., Cancines Pedro, León Gustavo, Rojas Loguard. Гидрирование ароматических соединений комплексом  $[Ru(\eta^5-C_5H_5)a(PPDS)_2]$  в двухфазной среде.//Transid. Metal Chem. – 2006. – Vol.31, №2. -P.176–180.

238 Browski A. F., Sabo- Etienne S., Chaudret B. Arene hydrogenation catalyst by  $[RuH_2(H_2)(PCy_3)_2]$ . // 11 th Int. Symp. Homogen. Catal., – St.Andrews, 1998. -P.64.

239 Hronec M., Cveugrosova Z., Kralik M., Palma G., Corain B. hydrogenation of benzene to cyclohexene over polymer supported ruthenium catalysts//J. Mol. Catal. – 1996. – 105, №1 – 2. – P25 – 30.

240 Dyson Paul J., Ellis David J., Parker David J., Welton Tomas. Arene hydrogenation in a room temperature ionic liquid using a ruthenium cluster catalysts//Chem Commun. – 1999. №1. – P.25 – 26.

241 Закумбаева Г.Д., Шпиро Е.С., Бекетаева Л.А., Дюсенбина В.В., Айтмаханбетова С.З., Увариев Т.Ю., Хисаметдинов А.М., Антошин Г.В., Миначев Х.М. влияние природы носителя на состояние и свойства родия. // Кинет. и Катал. – 1982. -Т.23, №4. -С.943-950.

242 Елемесов Е., Занозина П. П., Жанабаев Б.Ж., Утелбаев Б. Т. Селективное гидрирование бензола на родиевом катализаторе. //Ж. физ. химии. – 1988. –Т.62, №9. -С.2515-2517.

243 Ohde Mariko, Ohde Hiroyuki, Wai Chien M. Catalytic hydrogenation of arenes with rhodium nanoparticles in a water-insupercritical CO<sub>2</sub> microemulsion. Chem. Commun. – 2002. №20. -P.2388-2389.

244 Besson M., Gallezot P., Pinel C., Neto S. Diastereoselective hydrogenation of substituted aromatics on supported rhodium catalysts. //Stud. Surface Sci. and Catal. – 1997. - Vol.108. -P.215-222.

245 Vishwanathan V., Rajashekar M. s., staekanth G., Narayanan S. Comparative investigation of hydrogen chemisorption and benzene hydrogenation activity of supported rhodium catalysts//J. Chem. Soc. Faraday. Trans. – 1991. – 87, №20. – С.3449 – 3454.

246 Йада Кюб Нихон Караку д. Активность нанесенных Rh – Pt сплавов при гидрогенизации ароматических соединений//J. Che. Soc. Japan Pure. Chem. Sec. – 1967. – 88, №2. – С.125 – 129.



247 Ksibi Z., Glorbel A. Сравнительное действие золота и меди на структурные и каталитические свойства родия, нанесенного на  $\gamma$ -оксид алюминия//J. Chim. Phys. et phys. –chim. biol. – 1995. – 92. №7 – 8. -С.1418 – 1427.

248 Бутов Г. М., Зорина Г. И., Курунина Г. М. Гидрирование бензола в жидкой фазе на родиевых катализаторах, нанесенном на  $Al_2O_3$  //Нефтепереработка и нефтехимия. – 2005. №3. –С.30 -32.

249 Закумбаева Г. Д., Бекетаева Л. А. Родийсодержащие катализаторы в реакциях гидрирования СО // Развитие работ в обл. катал. в Казахстане, Ч. 1. – Алма –Ата, 1990. – С.80 – 109.

250 Abu-Reziq Raed, Avnir David, Miloslavski Irena, Schumann Herbert, Blum Jochanan. Введение металлического палладия и комплекса родия(1+) в матрицу силикагеля, полученного золь-гельным методом. Формирование высокоактивного регенерируемого катализатора гидрирования аренов//J. Mol. Catal. A. – 2002. - Vol.185, №1-2. -P. 179-185.

251 Lofaye G., Micheaud-Especel C., Montassier C., Marecot P. Исследование биметаллических родий-германиевых катализаторов, Т полученных поверхностной редокс-реакцией // Appl. Catal. A. – 2002. - Vol.230, №1-2. -P.19-30.

252 Харсон М. С., Мусаев Д.М., Киперман С.Л., Слинкин А.А. кластерный и лигандный эффекты в системах никель-олова и родий-олова. //Кинет. и Катал. – 1994. –Т. 35, №4. –С.616-621.

253 Araya Paulo E., Miró Eduardo E., Cornaglia Laura. The topography of rpdium in bimetallic rodium-palladium catalyts on a silica support// J. Chem. Res. Synop. – 1997. №7. –С. 258 – 259.

254 Bianchini Claudio, Dal Santo Vladimiro, Meli Andrea, Moneti Simonetta, Moreno Marta, Oberhauser Werner, Psaro Rinaldo, Sordelli Laura, Vizza Francesco Angew. Hydrogenation of arens over catalyts that combine a metal phase and a grafted metal complex: role of the single site catalyts// Chem. Int. Ed. – 2003. -42, №23. -P.2636 – 2639.

255 Gao Hanrong, Angelici Robert J. Rhodium–phosphine complex catalyts tethered on silica-supported heterogeneous metal catalyts: arene hydrogenation under atmospheric pressure// J. Mol. Catal. A. – 1999. – 149, №1 – 2. –С.63 – 74.

256 Senola Y., Kobayashi K., Kamiyama S., Ishiyama J., Imaizumi S., Veno A., Suqi Y. Effect of the partical size of catalyts metal on the stereochemistry of hydrogenation//Bull. Chem. Soc. Jap. – 1989. – 62, №3. –С.953 -955.

257 Gelman Faina, Avnir David, Schumann Herbert, Blum Jochanan. Sol-gel entrapped  $Rh_2Co_2(CO)_{12}$ : A catalyts precursor for efficient arene hydrogenation // J. Mol. Catal. A. - 2001. - 171, № 1-2. - С. 191-194.

258 Prins R., Martens J. H. A., Koningsberger D. C. Metal support interaction//Struct. and Reactiv Surfaces : Proc. Eur. Conf. – Amsterdam etc., 1989. –С.759 -776.

259 Зорина Т. М., попов Н. И., Гавва Н. Ф. О некоторых аспектах реакции гидрирования бензола на родиевых и рутениевых катализаторах в

сочетании с РЗЭ. // Материал науч. практ. конф. «Интенсив. и повыш. эффектив. использ. науч. произ. потенциала». –Караганда, 1989. –С.37-38.

260 Сокольский Д. В., Попов Н. И., Гавва Н. Ф., Зорина Г. И. Жидкофазного гидрирование бензола на Rh, нанесенном на окислы редкоземельных элементов./ 3-д-ВТУЗ металлург. комб. –Караганда, 1987. – 6с. -Деп. в Каз НИИТИ 05.05.87, №1661 – ка87.

261 Reyes P., Fernández J., Concha I., Pecchi G., Granados M. L., Fierro J. L. G. The effect of the Mo on the catalytic and surface peroperties Of Rh – Mo/ZrO<sub>2</sub> catalysts// Catal. Lett. – 1995. – 34, №3 – 4. –С.331 – 341.

262 Loannids T., Tsapatsis M., Koussa Thana M., Yerikios X. E. Influence of carrier doping on the interaction of benzene and toluene with supported rodium// J. Catal. 1995. – 152, №2. – P. 331 – 340.

263 Liu A. M., Hidajar K., Kawi S. Combining the advantages of homogeneous and heterogeneous catalysis: rhodium complex on functionalized MCM-41 for the hydrogenation of arenes // J. Mol. Catal. A. - 2001. - 168, № 1-2. - С. 303-306.

264 Конюхов В. Ю., Третъяков С. Д., Зыскин А. Г., Кулькова Н. В., Темкин М. И. Кинетика жидкофазного гидрирования бензола на родиевом катализаторах. // Кинет и катал. – 1987. -Т.28, №3. -С.643-648.

265 Стахеев А. Ю., Ткаченко О. П., Клементьев К. В., Грюнерт В., Брагина Г. О., Машковский И. С., Кустов Л. М. Формирование малых металлических частиц родия на поверхности углеродного носителя // Кинет. и катал. - 2005. - 46, № 1. - С. 122-130.

266 Park Kang Hyun, Jang Kwonho, Kim Hae Jin, Uk Son Seung. Near-monodisperse tetrahedral rhodium nanoparticles on charcoal: The shape-dependent catalytic hydrogenation of arenes// Angew. Chem. Int. Ed. - 2007. - 46, № 7. - С. 1152-1155.

267 Hara Yoshinori, Inagaki Hiroko. Selective hydrogenation of aromatic compounds containing epoxy group over Rh/graphite// Chem. Lett. - 2002. - № 11. - С. 1116-1117.

268 Pellegatta Jean-Louis, Blandy Claudine, Colliere Vincent, Choukroun Robert, Chaudret Bruno, Cheng Pan, Philippot Karine Catalytic investigation of rhodium nanoparticles in hydrogenation of benzene and phenylacetylene// J. Mol. Catal. A. - 2002. - 178, № 1-2. - С. 55-61.

269 Galvagno S., Donato A., Neri G., Pietro Paolo D., Staiti P. Rh/nylon catalyst for partial hydrogenation of benzene to cyclohexene. //React. Kinet. and.Catal. Lett. – 1988. - Vol.37, №2. -P.443-449.

270 Фридман А. И., Пацевич И. В., Галушко Т. В. Активация комплексов RhCl<sub>3</sub> с полиаминами молекулярным водородом// Кинет. и Катал. – 1990. – 31. №4. –С.979 -983.

271 Léger Bastien, Denicourt-Nowicki Audrey, Olivier -Bourbigou Hélène, Roucouz Alain. Rhodium nanocatalysts stabilized by various bipyridine ligands in nonaqueous ionic liquids: influence of the bipyridine coordination modes in arene catalytic hydrogenation// Inorg. Chem. – 2008. – 47, №19. –С.9090 – 9096.

272 Fanizzi Antonello, Giannoccaro Potenzo, Gargano Michele, Ferragina Carla. Arene hydrogenation by Rh ions and Rh-complexes intercalated into  $\gamma$ -titanium or zirconium phosphate//Modern Trends in Organoelement and Polymer Chemistry: International Conference dedicated to 50<sup>th</sup> Anniversary of A. N. Nesteyanov Institute of organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences,. – Moscow: INEOS, 2004. –P.153.

273 Zhao Chen, Wang Han-zhi, Yan Ning, Xiao Chao-xian, Mu Xin-dong, Dyson Paul J., Kou Yuan. Ionic-liquid-like copolymer stabilized nanocatalysts in ionic liquids. II. Rhodium-catalyzed hydrogenation of arenes// J. Catal. - 2007. - 250, № 1. - С. 33-40.

274 Weddle Katherine S., Aiken John D. III, Finke Richard G. Rh<sup>(0)</sup> Nanoclusters in Benzene Hydrogenation Catalysis: Kinetic and Mechanistic Evidence that a Putative [(C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>3</sub>NCH<sub>3</sub>]+[RhCl<sub>4</sub>]- Ion-Pair Catalyst Is Actually a Distribution of Cl<sup>-</sup> and [(C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>3</sub>NCH<sub>3</sub>]<sup>+</sup> Stabilized Rh<sup>(0)</sup> Nanocluster// J. Am. Chem. Soc. 1998. 120, 23. P. 5653 – 5666.

275 Fonseca Gledison S., Umpierre Alexandre P., Fichtner Paulo F. P., Teixeira Sergio R., Dupont End Jairton. The use of imidazolium ionic liquids for the formation and stabilization of Ir<sup>0</sup> and Rh<sup>0</sup> nanoparticles: Efficient catalysts for the hydrogenation of arenes // Chem. Eur. J. - 2003. - 9, № 14. - С. 3263-3269. - Англ. Библ. 27.

276 Andrzej Gniewek • Anna M. Trzeciak. Rh(0) Nanoparticles: synthesis, structure and catalytic application in suzuki–miyaura reaction and hydrogenation of benzene // Top Catal -2013, № 56, P.1239–1245.

277 Ya Dong Lu, Yan Hua Wang \*, Zi Lin Jin. Rh nanoparticles stabilized by PEG-substituted triphenyl-phosphine: A highly active and recyclable catalyst for aqueous biphasic hydrogenation of benzene//Chinese Chemical Letters 21 - 2010, №21, P.1067–1070.

278 Kalpesh B. Sidhpuria Hasmukh A. Patel, Parimal A. Parikh, Pratap Bahadur , Hari C. Bajaj Raksh V. Jasra. Rhodium nanoparticles intercalated into montmorillonite for hydrogenation of aromatic compounds in the presence of thiophene //Applied Clay Science . -2009, №42, P.386–390.

279 Бойченко С.В., Гуцуляк Д.О., Кравченко Е.В., Мартицюк М.А. Инновационные технологии получения высокооктановых компонентов автомобильных бензинов // Экотехнол. и ресурсосбережение. –2005, №6. - С.22-25.

280 Кочірко Б. Ф., Кальченко М. В., Деркач В. Л., Лютий С. М., Мартинюк М. А., Безсмертна Т. Ф. Исследование процесса гидрирования фракции 62 - 120°С бензина риформинга с целью улучшения его экологических свойств// Нафт. і газ. пром-ств. – 2006. №2. -С.50 –51.

281 Каталитическая дистилляция позволяет уменьшить стоимость получения циклогексана//Chemik. – 1999. – 52, №9. – С.235 – 236.

282 Sato Toshio, Kashiwaya Satoshi, Taira Kenji, Yashimura Yuji, Shimada Hiromichi, Matsubayashi Nobuyuki, Imamura Notayasu, Nishijima Akio. Изучение активности катализаторов содержащих сульфид вольфрама на оксиде алюминия, в реакциях гидрирования и гидрокрекинга. 1. Различия в

свойствах W- и Mo- катализаторов//Sekiyu dakkaishi = J. Jap. Petrol. Inst. – 1995. – 38, №2. –С.105 – 113.

283 Quincy R. B., Houalla M., Proctor A., Hercules D. M. Distribution of molybdenum oxidation status in reduced Mo/TiO<sub>2</sub> catalysts: Correlation with benzene hydrogenation activity//J. Phys. Chem. – 1990. – 94, №4. –С.1520 – 1526.

284 Реашенцева М. А., Миначев Х. М., Жандожко В. Н., Колобова Н. Е. Гидрирование циклогексена и бензола на Re(CO)<sub>10</sub> //Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1990. №12. –С.2859 – 2862.

285 Ryashentseva M. A., Dulov A. A., Abramova L. A., Tkachenko O. P., Fomichev V. V., Vetrov A. E. Hydrogenation activity and surface composition of perovskite-type mixed rhenium oxides// J. Catal. – 1990. – 125, №1. –С.1 – 8.

286 Yamada M., Yasamaru J., Houalla M., Hercules D. M. Distribution of molybdenum oxidation states in reduced Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: Correlation with benzene hydrogenation activity//J. Phys. Chem. – 1991. – 95, №18. –С.7037 – 7042.

287 Zhang Dong-ying. Research on properties of NCG-6 benzene hydrogenation catalyst//Huaxue gongye yu gongcheng jishu = J. Chem Ind. and Eng. – 2004. – 25, №3. –С. 10 – 12.

288 ПАТ. 6013847 США. Hydrogenation of benzene in the presence of water/Li Fan-Nan; опубли. 11. 01. 2000.ПАТ 5877008 США. Selective introduction of active sites for hydrogenation of benzene/Mc. Ghee W. D.; опубли. 02. 11. 1999.

289 Пачкин С. Г. Оптимальное управление процессом гидрирования бензола в нестационарных условиях: автореф. ... канд. техн. наук: –Сиб. гос. индустр. ун-т, Новокузнецк, 2001. – 23 с.

290 Rocha Angela S., da silva Victor Teizera, Eon Jean G., de Menezes Sônia M. C., Faro Arnaldo C., Rocha Alexandra B. Characterization by <sup>27</sup>Al NMR, X-ray adsorption spectroscopy, and density functional theory techniques of the species responsible for benzene hydrogenation in Y zeolit- supported carburized molybdenum catalysts// J. Phys. Chem. B. – 2006. – 110, №32. – P.15803 – 15811.

291 Zhao Tian-bo, Li Feng-yan, Sun Gui-da, Li Cui-qing. The study of molybdenum phosphide as catalyst for simultaneous HDN, HDS and HDY// Shiyou xuebao. Shiyou jiagong = Acta Petrol. Sin. Petrol. Process. Sec. - 2003. - 19, № 1. - P. 67-70.

292 Заявка 10225565 Германия. Катализатор и способ гидрирования ароматических соединений / Grab Michael, Kaizik Alfred, Buschken Wilfried, Tuchlenski Axel, Maschmeyer Dietrich, Gaudschun Kurt-Alfred, Brocksien Frank; Опубли. 18.12.2003

293 Jen Po-Hua, Hsu Yin-Hou, Lin Shawn D. The activity and stability of /C catalysts in benzene hydrogenation // Catal. Today. - 2007. - 123, № 1-4. - P. 133-141.

- 294 Zhang Jinfei, Lin Bizhou, Sun Dongya, Xu Baihuan, Ding Cong  
Получение композита на основе дисульфида молибдена, поддерживаемого олигокатионами гидроксихрома, и его каталитическая активность в гидрировании бензола // Cuihua хuebao = Chin. J. Catal. - 2006. - 27, № 12. - С. 1133-1138.
- 295 Jiang Ting-shun, Zhao Qian, Lu Lu-de, Yang Xu-jie, Yin Heng-bo  
Синтез и каталитическое гидрирование бензола на мезопористых молекулярных ситах // Fenzi cuihua = J. Mol. Catal. (China). - 2006. - 20, № 2. - С. 170-172.
- 296 Wilhelm M., Firouzi A., Farre D. E., Bull L. M., Schaefer D. J., Chinelka B. F. Dynamics of benzene adsorbed on Ca-LAX zeolite studied by solid-state two-dimensional exchange <sup>13</sup>C NMR. // J. Amer. Chem. Soc. - 1995. - Vol.117, №10. -P. 2923-2924.
- 297 Imamura Hayao, Nishimura Kouzi, Sumioki Kenji, Fujimoto Mitoshi, Sakata Yoshihisa. Selevtive hydrogenation of benzene to cyclohexadiene and cyclohexane by lanthanide precipitates obtained from Eu or Yb metal solutions in liquid ammonia// Chem. Lett. - 2001. №5, -P.450-451.
- 298 Norval G. W., Phillips M. J. Effect of promoters on benzene hydrogenation over fused iron catalysts. // J. Catal. - 1989. - Vol.115, №1. -P.250-253.
- 299 Okal J., Kubicka H. Influence of oxidation-reduction treatment on activity and celectivity of Re supported on  $\gamma$ -alumina// Appl. Catal. A. - 1998. - Vol.171, №2. -P. 351-359.
- 300 Da Silva P. N., Guenin M., Leclercq C., Frety R. Metallic area of supported iridium catalysts. //Appl. Catal. - 1989. - Vol.54, №2. -P.203-215.
- 301 Cyclohexane. //Hydrocarbon Process. - 1989. - Vol.68, №11. -P.99.
- 302 Marquez-Alvarezc, Claridge T. B., York A. P., Sloan J., Green M. L. H. Benzene hydrogenation over transition metal carbides. //Stud. Surface Sci. and Catal. - 1997. - Vol.106. -P.485-490.
- 303 Choi Jae-Soon, Bugli Guy, Djeda-Mariadassou Gerald. Influence of the degree of carburization on the density of sites and hydrogenating activity of molybdenum carbides. J. Catal. - 2000. - Vol.193, №2. -P.238-247.
- 304 Xiao Jinbing, Luo Youxun, Luo Genxiang, Sun Zhaolin, Xin Qin, Li Can. Свойства поверхности нитрида молибдена, нанесенного на оксид алюминия, и его активность в реакциях гидрирования// дегидрирования Cuihua хuebao = J. Catal. - 2001. - Vol.22. №6, -P.571-574.
- 305 Lin Bi-Zhou, Zhang Jin-Fei, Xu Bai-Huan, Ding Cong, Huang Xiu-Feng. Слеистые нанокompозиты на основе дисульфида-молибдена и гидрокси-Al, Gr и GrAl - олигокатионов: характеристика и каталитическая активность в гидрировании бензола в циклогексан. //Appl. Catal. A. - 2007, - Vol.331, -P.105-111.
- 306 Zhang Jinfei, Lin Bizhou, Xu Baihuan, Sun Dongya, Geng Feng. Получение и каталитическая активность в процессе гидрирование молибден-дисульфидных композитов сшитых олигикатионами гидроксиалюминие. //Cuihua Xuebao = Chin. J. Catal. - 2006. - Vol.27, №1. с.29-35.

- 307 Sidyakin M. V., Cholodovitch A. N., Ivanov E. A., Reshetnikov S. I., Startsev A. N. Temperature dependence of benzene hydrogenation over sulfide catalyst. *React. Kinet. and Catal. Lett.* – 2002. - Vol.77, №2. -P.287-292.
- 308 Startsev A. N., Rodin V. N. Hydrogenation of benzene on sulfide catalysts in the presence of thiophene. // *React. Kinet. and. Catal. Lett.* – 1989. - Vol.40, №1. –P.119-124.
- 309 Redey Akos, Hall W. Keith. The effect of pressure on the hydrogenation of benzene and naphtalene over redused sulfided molybdena –alumina catalyast. // *J. Catal.* – 1989. - Vol.119, №2. -P.534-537.
- 310 Leglise J., Janin A., Laballey J. C., Cornet D. Nickel and molybdenum sulfides loaded into zeolites: activity for catalytic hydrogenation. // *J. Catal.* – 1998. - Vol.114, №2. –P.388-397.
- 311 Minachev Kh M., Garanin V. I., Kharlamov V. V. Catalytic properties of cationic forms of zeolites in hydrogenation reactions // *Rec. Adv. Catal. and Catal. React. Eng.* – Hyderabad. 1986. -P.11-21.
- 312 Choi Jae-Soon, Bugli Guy, Djeda-Mariadassou Gerald. Deactivation by oxygen and subsequent activation of bulk Mo<sub>2</sub>C for benzene hydrogenation at 298 K// 12th International congress on Catalysis. –Granada, Proseedings. Pt C. Amsterdam etc.: Elsevier. 2000. -P.2885-2590.
- 313 Nie Hong, Shiyahua, Shiyulin, Kang Xiaohong, Li Dahong. Hydrogenation technologies for production of clean gasoline and diesel fuel in RIPP // *Shiyou xuebao Shiyou jiagong = Acta Petrol. Sin. Petrol. Process. Sec.* – 2003. – Vol.19, №1. -P.43-53.-
- 314 Чжао Линь, Лю Синчжоу, Абдульминев К. Г. Технология CD Hydro для улучшения экологических характеристик автомобильных бензинов. Промышленная экология. Проблемы и перспективы// *Материалы научно-практической конференции,* –Уфа, 2001. -С.114-116.
- 315 Заявка 2694565, Франция. Reduction de la teneur en benzene dans les essences. /Travers Christine, Sarrazin Patrick, Deves Jean-Marie, Voi-taux Jean-Paul, Auboir Pierre, Institute francais du petroil; Опувл. 11.2.94.
- 316 ПАТ 6187980 США. Hydrogenation of benzene to cyclohexane Catalytic Distillation Technologies /Gildert Cary R.; Опувл. 13. 02. 2001.
- 317 Фукунага Акира. Гидрирование бензола // *Petorotekku =Petrotech.* – 1999. - Vol.22, №11. –P. 960-963.
- 318 Заявка 97104275/04 Россия. Способ получения циклогексана/ Юрьева Т. М., Волкова Г, Г., Интерберг И. Ш., Минюкова Т. П., Давыдова Л. Л., Проскурин А. М. ; Опувл. 27. 4. 99.
- 319 Catalytic distillation cuts the cost of making cyclohexane. // *Chem. Eng. (USA).* – 1999. - Vol.106, №4. -P.19- 21.
- 320 Chaudhuri S. N., Nath S. K., Majumdar D. S. Catalytic hydrogenation of benzene. // *Stud. Surface Sci. and Catal.* – 1998. - Vol.113. –P. 723-798.
- 321 Demiral B., Wiser W. H., Oblad A. G., Zmierszak W., Shabtai J. Production of high octane gasoline components by hydroprocessing of coal-derived aromatic hydrocarbons. // *Fuel.* – 1998. - Vol.77, №4. -P.301-311.

322 Moy C. L., Sullivan D. K., Heebner A. L. Benzene reduction for reformulated gasoline. //Amer. Inst. Chem. Eng. Spring Nat. Meet., New Orleans, La. – 1992. -P.14.

323 Математическая постановка задачи оптимального управления процессом гидрирования бензола при производстве капролактама//Вестн. Кузбасс. гос. техн. ун-та. – 1998. №5. –С.86 – 88, 122.

324 Пачкин С. Г., Чупин А. В. Управление процессом гидрирования бензола в нестационарных производственных условиях// XI Международная научная конференция “математические методы в химии и технологиях”: Школа молодых ученых, Владимир: гос. ун-та, 1998. –с. 17.

325 Пачкин С. Г., Чупин А. В. Выбор метода решения задачи управление процессом гидрирования бензола//Пищевые продукты и экология: Сб. науч. тр. Ин- та пищ. пром-ства. –Кемеров, 1998. –С. 179 - 181.

326 Пачкин С. Г., Чупин А. В. Применение регрессионных моделей в системе управление процессом гидрирования бензола// Пищевые продукты и экология: Сб. науч. тр. Ин- та пищ. пром-ства. –Кемеров, 1998. –С. 177 -179.

327 Rico J. L., Rajniak C. P., Ilavsky J. Experimental and mathematical modeling of benzene hydrogenation in a mixed bed reactor. Part II: Numerical simulation//Proc. 5<sup>th</sup> Conf. Appl. Chem. Unit. Oper. and Proces. Budapest, 1989. – С.654 – 658.

328 Мурзин Д. Ю., Кулькова Н. В., Темкин М. И. Кинетика жидкофазного гидрирования бензола с образованием циклогексена наряду с циклогексаном. // Тезисы докл. 7 нефтехим. симп. – Киев, 1990. -С.216.

329 Чупин А. В., Пачкин С. Г. Алгоритм параметрической идентификации модели реактора гидрирования бензола. // Сб. науч. работ. Проблемы и перспективы здорового питания. –Кемерово: Кемеров, 2000. - С.136.

330 Toppinen S., Rantakyla T. K., Salmi T., Aittama J. Kinetics of the liquid phase hydrogenation of benzene and some mono substituted alkyl-benzenes over a nickel catalyst // Ind. and Eng. Chem. Res. – 1996. - Vol.35, №6. –P. 1824 – 1833.

331 Gao S., Yang L., Peng F., Huang M. Кинетика гидрирования бензола в газовой фазе на катализаторе Ni-сепиолит//Cuihua хuebao = J. Catal. . – 1995. – 16. №4. – С. 312 – 315.

332 Wang Gui-rong, Xin Feng, Wang Fu-min, , Liao Hui. Макрокинетика гидрирование бензола на катализаторах Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> разного размера// Hebei gongye daxue хuebao=J. Hebei Univ. Technol. –2001. -30, -№1. -P.94 – 98.

333 Zhou Zhi-ming, Cheng Zhen-min, Yuan Wei-kang. Успехи в исследовании кинетики реакции гидрирования бензола в циклогексан / // Huaxue fanying gongcheng yu gonyi = Chem. React. Eng. and Technol. - 2003. - 19, № 2. - С. 171-181.

334 Toppinen S., Salmi T., Rantakyla T. K., Aittama J. Liquid phase hydrogenation kinetics of aromatic hydrocarbon mixtures // Ind. and Eng. Chem. Res. – 1997. - Vol.36, №6. –P. 2101-2109.

335 Dai Shiyao, Xu Guohua, An Yue, Chen Changpin, Chen Lixin, Wang Qidong. Kinetics of liquid-phase hydrogenation of benzene in a metal hydride slurry system formed by  $\text{MgNi}_5$  and benzene // *Chin. J. Chem. Eng.* –2003. –Vol.11, №5. -P.571-576.

336 Бижанов Ф.Б. Влияние давления водорода на кинетику и механизм гидрогенизации органических соединений в жидкой фазе. // *Тр. ИОКЭ АН КазССР*. 1978. Т.19. С.115–144.

337 Конуспаев С.Р., Шаймардан М. Гидрирование бензола и проблема его удаления из риформинг-бензина// *Хим. журнал Казахстана*, 2006.- № 1. - С.154-174.

338 Закумбаева Г.Д., Закарина Н. А. и др. Металлические катализаторы. Алма-Ата, Наука, 1982, 288С.

339 Zhu Hong-fa. Cuihuaaji zaiti zhibei ji yingyong jishu = Катализаторларға тасымалдағыштар жасау және оны қолданудың технологиясы. – Пекин: Мұнай өндірісі баспасы, 2002. -672с.

340 Рабинович В.А., Хабин З.Я. Краткий химический справочник. – Ленинград: Химия, 1991. -432с.

341 Конуспаев С.Р., Шаймардан М., Нурбаева Д.Р., Ауезов А.Б., Боронин А.И. Разработка катализаторов гидрирование бензола при создании экологически чистого бензина // *Нефтехимия*. - 2010. №1, -С.48-51.

342 Sapar R.Konuspaev, Minovar Schaimardan, Dmitry Yu. Murzin. Kinetics of liquide phase benzene hydrogenation on Rh/C // *Res Chem Intermed* (2009) 35. – p.1-11.