

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES OF BIOLOGICAL AND MEDICAL

ISSN 2224-5308

Volume 6, Number 318 (2016), 185 – 192

B. Sh. Kedelbaev, E. K. Esimov, A. M. Esimova, D. E. Kudasova, A. K. Kuderhan

M. Auezov SKSU, Shymkent, Kazakhstan.

E-mail: dariha_uko@mail.ru

**HYDRATION OF BENZOL ON PROMOTED
BY FERRODLLOYS NIKEL CATALYSTS**

Abstract. The highly active, stable and selective on cyclohexane the new stationary catalysts of industrial appointment are developed, working at temperature up to 140°C and pressure of up to 8 MPa. Developed by us catalyst Ni-Al-FMo is recommended for introduction in production of receipt of cyclohexane from benzene.

Thus, the results of the researches have shown that promoting of nickel - aluminium of ferroalloys has allowed increasing the activity and stability of the catalyst. Process of carrying out in the autoclave allows using more effectively the active surface of the hydrogenization catalyst. However, at the big capacities more effective are plants of columned type.

Kinetic laws of processes of hydrogenation of benzene on samples promoted by ferroalloys of catalysts are established. It is experimentally determined that on developed promoted alloyed catalysts the speed of reaction of selective hydrogenation of benzene in 1,0÷1,6 time raises, than without modifying additives. Optimum structures of the modified alloyed catalysts, conditions of their preparation, activation and carrying out of hydrogenization processes at their presence are revealed.

Besides, in our opinion, increase of pressure of hydrogen above limiting that promotes slow increase of its concentration on the active surface, and influences on transition of order of hydrogen reaction to zero value.

Thus, skeletal nickel catalysts show high activity in reaction of hydrogenation of benzene in hexahydrobenzene. Simultaneous rise of temperature of experience and pressure of hydrogen positively influence on activity of investigated catalysts.

Keywords: benzene hydrogenation, reception of cyclohexane, nickel catalysts, activity, selectivity and stability of skeletal catalysts, the specific surface, modifying additives, ferroalloys: ferrosilicochromium, ferromolybdenum, ferrotitanium and ferrosilicocalcium, composition and structure of nickel catalysts, order of the reaction of hydrogen and liquid phase hydrogenation.

УДК 541.128

Б. Ш. Кедельбаев, Е. К. Есимов, А. М. Есимова, Д. Е. Кудасова, А. К. Кудерхан

ЮКГУ им. М. Ауэзова, Шымкент, Казахстан

**ГИДРИРОВАНИЕ БЕНЗОЛА НА ПРОМОТИРОВАННЫХ
ФЕРРОСПЛАВАМИ НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

Аннотация. Разработаны высокоактивные, стабильные и селективные по циклогексану новые стационарные катализаторы производственного назначения, работающие при температуре до 140 °С и давлении до 8 МПа. Разработанный нами катализатор Ni-Al-ФМо рекомендован для внедрения в производство получения циклогексана из бензола.

Таким образом, результаты проведенных исследований показали, что промотирование никель-алюминиевого сплава ферросплавами позволило повысить активность и стабильность катализатора. Проведение процесса в автоклаве проточного типа позволяет более эффективно использовать активную поверхность катализатора гидрогенизации. Однако при больших производственных мощностях более эффективным являются промышленные установки колонного типа.

Установлены кинетические закономерности процессов гидрирования бензола на образцах промотированных ферросплавами катализаторов. Экспериментально определено, что на разработанных промотированных сплавных катализаторов повышается скорость реакции селективного гидрирования бензола в 1,0÷1,6 раза, чем без модифицирующих добавок. Выявлены оптимальные составы модифицированных сплавных катализаторов, условия их приготовления, активации и проведения гидрогенизационных процессов в их присутствии.

Кроме этого, по нашему мнению, увеличение давления водорода выше предельного, что способствует медленному повышению его концентраций на активной поверхности и влияет на переход порядка реакции по водороду к нулевому значению.

Таким образом, скелетные никелевые катализаторы проявляют высокую активность в реакции гидрирования бензола в циклогексан. Одновременное повышение температуры опыта и давление водорода положительно влияют на активность исследуемых.

Ключевые слова: гидрирование бензола, получение циклогексана, никелевые катализаторы, активность, селективность и устойчивость скелетных катализаторов, удельная поверхность, модифицирующие добавки, ферросплавы: ферросиликохром (ФСХ), ферромolibден (ФМо), ферротитан (ФТi) и ферросиликокальций (ФСК), состав и структура никелевых катализаторов, порядок реакции по водороду, жидкофазная гидрогенизация катализаторов.

Введение. Стратегия индустриально инновационного развития Республик СНГ, направленная на формирование государственной экономической политики нацелена на достижение устойчивого развития стран путем перехода от сырьевой направленности развития к перерабатывающей.

В соответствии со стратегией производство конкурентоспособных и экспортноориентированных товаров, работ и услуг в обрабатывающей промышленности и сфере услуг, является главным предметом государственной индустриально-инновационной политики. Это же можно отнести и к каталитическим процессам органического происхождения, так как с помощью катализа были решены такие важные для технического процесса проблемы, как получения из нефти высококачественного моторного горючего, мономеров для производства синтетических каучуков, волокон, различных полимерных материалов, полупродуктов органического синтеза и многое другое.

Циклогексан, метилциклогексан используются для производства капролактама, адипиновой кислоты и гексаметилендиамина, т.е. сырье для производства синтетических волокон, а также различных смол. Каталитическое восстановление ароматических соединений – бензола и толуола представляет большое практическое значение, так как продукты реакций давно привлекают внимание исследователей как исходные объекты для синтеза новых соединений. Обзор принципиальных технологических схем [1-5] гидрирования бензола и толуола в промышленности показывает, что во многих случаях гидрирование осуществляется в паровой фазе при температурах 250–325°C и давлении водорода 10,0–27,0 МПа. Естественно в этих условиях в катализате наблюдаются продукты изомеризации и расщепления, что снижает качество целевого продукта. В связи с широким спектром прикладных свойств циклогексана и метилциклогексана мировое производство этих продуктов постоянно растет, что обусловило разработку в развитых странах технологических процессов переработки ароматических соединений с учетом конкретных условий.

Экспериментальная часть и обсуждение

Процессы гидрирования бензола в присутствии многокомпонентных скелетных катализаторов малоизучены. В связи с этим представляло большой интерес проследить, как влияет одновременное изменение давления водорода и температуры опыта на кинетику и механизм гидрирования бензола и толуола на промотированных катализаторах.

На рисунке 1 представлена зависимость степени превращения бензола от количества сплава, выявленная в ходе экспериментальных исследований. Из приведенных на рисунке 1 данных видно, что с ростом количества сплава от 0,25 до 2,0 г степень превращения бензола в циклогексан возрастает прямолинейно, что свидетельствует о протекании реакции в кинетической области.

Изучение гидрирования бензола в зависимости от типа катализатора и выявление кинетических зависимостей с установлением оптимальных параметров процесса имеет определенный интерес. С этой целью нами проведены исследования по гидрированию бензола на бинарных скелетных никелевых катализаторах [6-9].

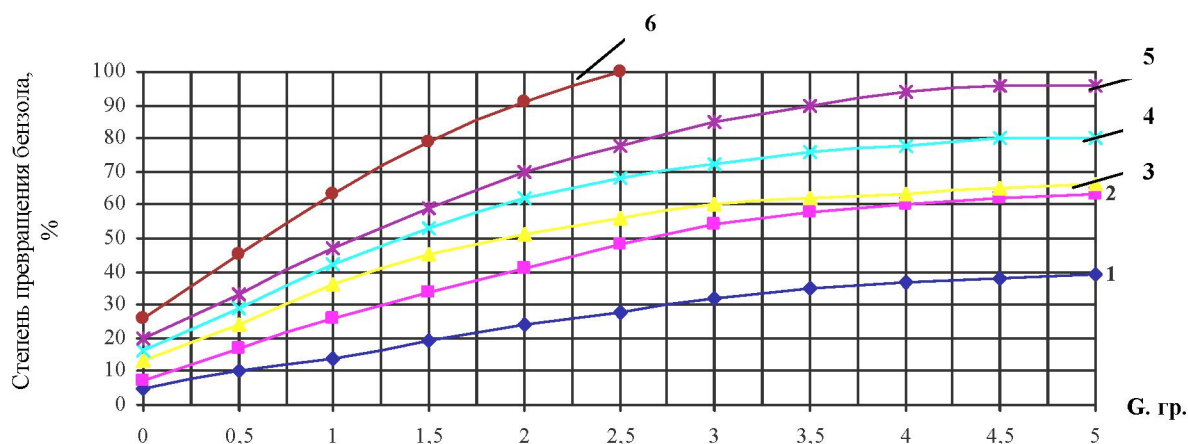


Рисунок 1 – Зависимость степени превращения бензола от количества Ni-Al = 50:50 сплава гетерогенного процесса во времени в мин.

Условия эксперимента: 200 мл бензола: 1 – выход C₆H₁₂ за 10 мин.; 2 – выход C₆H₁₂ за 20 мин.; 3 – выход C₆H₁₂ за 30 мин.; 4 – выход C₆H₁₂ за 40 мин.; 5 – выход C₆H₁₂ за 50 мин.; 6 – выход C₆H₁₂ за 60 мин.

В дальнейших исследованиях нами для каждого опыта было использовано 1,0 г сплава, что составляет 0,28 % от веса исходного бензола. Экспериментально установлено, что с изменением концентрации бензола от 100 до 25 % скорость процесса практически не меняется, т.е. не зависит от концентрации исходного вещества. Это свидетельствует о том, что гетерогенная реакция протекает по нулевому порядку в отношении бензола прямолинейный ход полученной зависимости еще раз подтверждает о нулевом порядке реакции по бензолу. Аналогичная зависимость сохраняется в основном и для других скелетных никелевых катализаторов [10-12], данные которых приведены на рисунке 1.

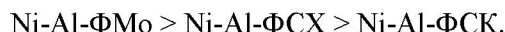
На основании проведенных исследований нами для реакции гидрирования бензола в циклогексан изучены каталитические свойства скелетных никелевых катализаторов различного состава и получены результаты экспериментальных опытов в зависимости степени гидрирования бензола от содержания никеля в скелетных никелевых катализаторах. При проведении исследования по выявлению кинетических закономерностей, температура процесса составляла 180°C и давление водорода 4 МПа.

В ходе проведения исследований изучены каталитические свойства и кинетические закономерности сплавных алюмо-никелевых катализаторов, полученных из многокомпонентных систем [13-17]. В качестве добавок к никелевому катализатору использованы ферросплавы: ферросиликохром (ФСХ), ферромolibден (ФМо), ферротитан (ФТi) и ферросиликокальций (ФСК).

Полученные данные гидрирования бензола в циклогексан на скелетных никель-ферромolibденовых катализаторах при 160°C и 4 МПа представлены в таблице 2. Анализ данных таблицы 2 показывает, что активность промотированных ферромolibденом катализаторов несколько выше, чем у скелетного никеля и резко увеличивается с ростом содержания промотора 1 до 3 вес % в сплаве. Дальнейшее повышение количества ферромolibдена до 10,0 вес % приводит к некоторому снижению активности катализаторов [8].

С ростом температуры от 50 до 100°C скорость гидрирования бензола на менее активном Ni-Al-Ti-Mo возрастает в 1,5 раза, а на наиболее активном Ni-Al-ФМо – в 2,0 раза.

Исходя из полученных данных, катализаторы располагаются в ряд [18]:



Промотирующие влияние ферросплавов может быть объяснено физико-химическими и адсорбционными свойствами исходных сплавов и катализаторов, приводя к образованию новых дополнительных фаз и изменению количества имеющихся.

Жидкофазная гидрогенизация непредельных соединений – сложный процесс, состоящий из нескольких последовательных стадий: транспортировка реагентов к поверхности катализатора с

Таблица 1 – Результаты гидрирования бензола на скелетных никелевых катализаторах, с добавками ферромолибдена при 160°C и 4 МПа.

Условия эксперимента: 200 мл бензола, количество катализатора – 0,5 г, продолжительность гидрирования – 10-60 минут.

№	Состав сплава в вес %	Выход циклогексана (%) от времени ,мин					
		10	20	30	40	50	60
1	Ni:Al = 50	9,0	18,8	30,4	40,8	51,0	60,5
2	Ni:ФМо:Al = 49:1:50	11,0	22,2	33,0	44,5	56,3	70,7
3	Ni:ФМо:Al = 47:3:50	24,3	37,8	56,3	66,4	78,0	88,3
4	Ni:ФМо:Al = 45:5:50	15,6	31,3	48,6	59,9	72,3	85,8
5	Ni:ФМо:Al = 43:7:50	12,0	22,8	34,6	47,2	60,0	78,6
6	Ni:ФМо:Al = 40:10:50	8,2	13,0	26,4	37,3	56,1	67,4

последующей их адсорбцией, каталитическое превращение на поверхности и, наконец, десорбция продуктов реакции с поверхности катализатора. Наиболее сложными из них являются стадии адсорбции и акты реакции на поверхности, катализаторы, имеющие химическую природу. При этом невозможно рассчитать константы скорости всех указанных стадий процесса, поэтому предполагают, что общая скорость реакции должна определяться скоростью самой медленной (лимитирующей) из этих стадий.

Как известно [19], гидрирование одного и того же непредельного соединения может протекать по тому или иному механизму, в зависимости от природы катализатора и условий проведения реакции.

Влияние давления водорода на кинетику и механизм гидрирования ароматических углеводородов в присутствии никелевых катализаторов подробно изучено Д. В. Сокольским с сотрудниками [20]. Авторами показано, что скорость гидрирования растет пропорционально до определенного предела с увеличением давления водорода. Величина предельного давления зависит от природы гидрируемого соединения, вида катализатора, а также от температуры опыта. Порядок реакции по водороду изменяется от первого до нулевого, а по гидрируемому веществу нулевой, в зависимости от условий проведения процесса.

Данные результаты исследований по гидрированию бензола на скелетных никелевых катализаторах с добавками оптимального состава ферросплавов (5,0% ФСХ, 3,0% ФМо и 5,0% ФСК) при различных температурах приведены на рисунке 2. Из анализа данных рисунка 2 видно, что повышение температуры опыта от 120 до 200°C существенно увеличивает выход циклогексана на всех видах катализаторов. Однако на наиболее активном никель-ферромолибденовом (3,0 вес.% ФМо) катализаторе выход циклогексана в интервале температур 120–200°C. увеличивается от 26,0 до 100%.

Следует отметить, что незначительно низкую активность проявляет никелевый катализатор, содержащий в виде добавок ферросиликокальция. Выход продукта реакции на данном катализаторе достигает 88,0 % при 200°C, в то время как на скелетном никелевом катализаторе при той же температуре он составляет 74,6 %. Величины кажущихся энергий активации, рассчитанные в интервале 120–200°C на промотированных ферросплавами катализаторах, составляют от 6,3 до 9,5 ккал/моль.

Результаты исследований влияния давления водорода на активность вышеуказанных никелевых катализаторов с добавками ферросплавов при 160°C приведены на рисунок 3. Варьирование давления водорода от 2 до 12 МПа оказывают положительное влияние на активность промотированных никелевых катализаторов. Выявлено, что наибольшую активность по-прежнему проявляют никельферромолибденовый (3 вес.%) и никель-ферросиликохромовый (5,0 вес. %) катализаторы, на которых выход циклогексана резко повышается от 12,4 и 16,0 до 92,0 и 94,2 % соответственно типу катализатора в интервале значение давления водорода 1,0–6,0 МПа.

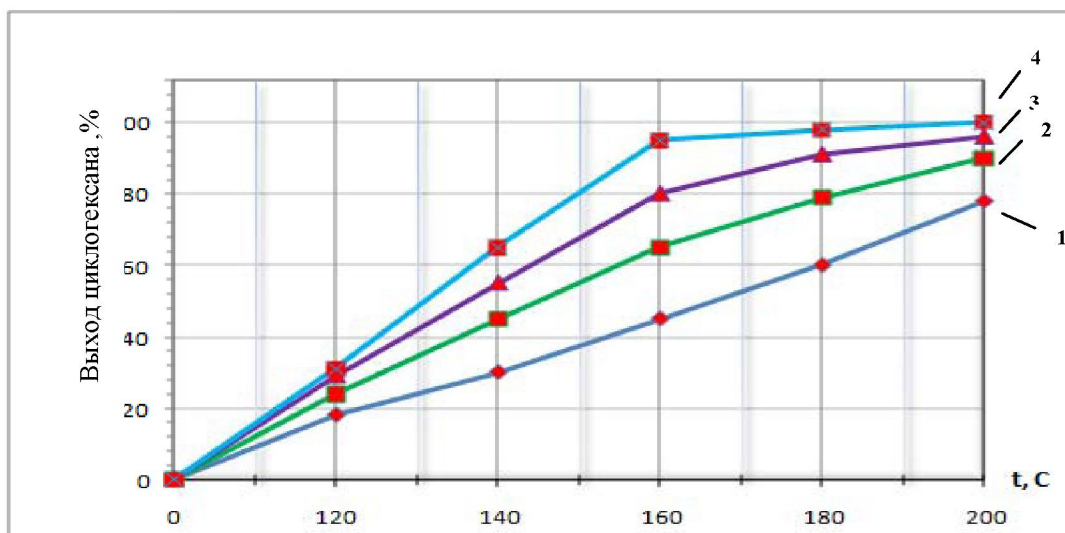


Рисунок 2 – Зависимость степени превращения бензола от температуры опыта на скелетных никелевых катализаторах с добавками ФМо, ФСК и ФСХ при давлении водорода 4 МПа: 1 – Ni – 50% Al; 2 – Ni – ФСК-Al; 3 – Ni-ФСХ – Al; 4 – Ni-ФМо – Al

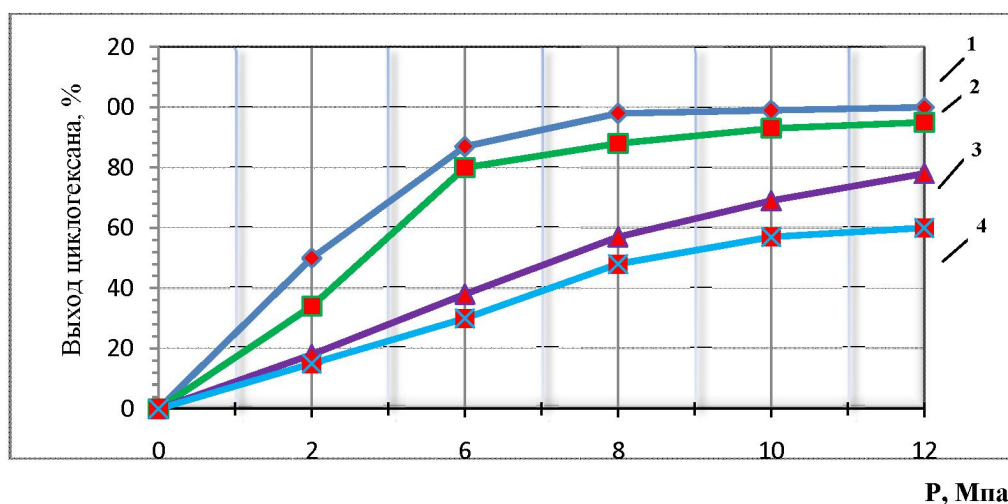


Рисунок 3 – Зависимость выхода циклогексана от давления водорода на скелетных никелевых катализаторах с добавками ферросплавов при 160°C: 4 – Ni:ФМо:Al = 47:3:50; 3 – Ni:ФСК:Al = 45:5:50; 2 – Ni:ФСХ:Al = 45:5:50; 1 – Ni:Al = 50:50

Следует отметить, что наименьшую активность проявляет скелетный никелевый катализатор. Данные результаты исследования степени превращения бензола на никелевых катализаторах с добавками ферросплавов в зависимости от давления водорода, при 160°C представлено на рисунке 3. Из рисунка 3 видно, что на всех катализаторах с ростом давления водорода от 2,0 до 6,0 МПа выход циклогексана возрастает прямо пропорционально. При значении давления выше 8,0–12,0 МПа наблюдается нарушение прямолинейной зависимости. При этом выявлено изменения порядка реакции по водороду от первого к дробному. Смену порядка реакции по водороду можно объяснить более полным насыщением поверхности катализатора сорбированным водородом, количество которого соответствует стехиометрическому соотношению компонентов реакционной системы или перехода одного механизма реакций в другой. Кроме этого, по нашему мнению, увеличение давления водорода выше предельного, что способствует медленному повышению его концентраций на активной поверхности и влияет на переход порядка реакции по водороду к нулевому значению.

Таким образом, скелетные никелевые катализаторы проявляют высокую активность в реакции гидрирования бензола в циклогексан. Одновременное повышение температуры опыта и давление водорода положительно влияют на активность исследуемых катализаторов.

В проточной установке испытаны Ni-Al, Ni-Al-ФМо, Ni-Al-ФМоMn, Ni-Al-ФTiMn катализаторы. При проведении экспериментов сплавы активировались 10% раствором гидроксида натрия. С удалением 20% алюминия при первом выщелачивании насыщение катализатора проводилось в токе водорода в течение 18 часов при температуре процесса 160°C и давлении 0,5 МПа. Скорость подачи бензола варьировалась от 60 до 120 мл/ч. Повышение давления водорода от 5 до 8 МПа позволяло выявить, что с ростом давления водорода до 6 МПа степень конверсии бензола возрастает и дальнейшее увеличение давления не влияет на активность катализатора. В период исследований никель-титан-алюминиевый катализатор проработал 240 часов без изменения активности. Исследованиями выявлено, что 99,6% выход циклогексана достигается при температуре процесса 160°C и давлении водорода 4 МПа. Кроме того, установлено, что на никель-железном катализаторе после 104 часов работы в тех же условиях степень конверсии бензола начинает падать. Промотирование никель-алюминиевого сплава ферросплавами позволило повысить активность и стабильность катализатора, а также снизить температуру процесса со 160 до 90°C, а давление с 4 до 2 МПа.

Выводы. Таким образом, результаты проведенных исследований показали, что промотирование никель-алюминиевого сплава ферросплавами позволило повысить активность и стабильность катализатора. Проведение процесса в автоклаве проточного типа позволяет более эффективно использовать активную поверхность катализатора гидрогенизации. Однако при больших производственных мощностях более эффективными являются промышленные установки колонного типа.

Установлены кинетические закономерности процессов гидрирования бензола на образцах, промотированных ферросплавами катализаторов. Экспериментально определено, что на разработанных промотированных сплавных катализаторах повышается скорость реакции селективного гидрирования бензола в 1,0÷1,6 раза, чем без модифицирующих добавок. Выявлены оптимальные составы модифицированных сплавных катализаторов, условия их приготовления, активации и проведения гидрогенизационных процессов в их присутствии.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Калечиц И.Б., Химия гидрогенизационных процессов в переработке топлив. – М.: Химия, 1983. – 225-236 с.
- [2] Туробджанов С.М., Ташкараев Р.А., Кедельбаев Б.Ш., М. Куатбеков А.М. Многокомпонентные катализаторы для гидрирования бензола и толуола в жидкой фазе // XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Тез. докл. – Волгоград, 2011. – Т. 4. – С. 257.
- [3] Ташкараев Р.А., Турабджанов С.М., Кедельбаев Б.Ш. Каталитическое гидрирование бензола до циклогексана на модифицированных никелевых катализаторах // Узбекский химический журнал. – Ташкент, 2011. – № 1. – С. 24-28.
- [4] Киперман С.Л. Кинетические модели гетерогенных каталитических реакций // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1991. – № 12. – С. 2699-2717.
- [5] Ташкараев Р.А., Кедельбаев Б.Ш., Кочкаров Г.А. Разработка технологии получения промотированного жидкофазного катализатора для гидрирования бензола // Межд. научно-практ. конф. – Томск, 2011. – С. 187-189.
- [6] Турабджанов С.М., Ташкараев Р.А. Промотированные катализаторы в технологии жидкофазного органического синтеза // Химия и химическая технология. – Ташкент, 2011. – № 3. – С. 16-25.
- [7] Ташкараев Р.А., Турабджанов С.М., Кедельбаев Б.Ш. Ферросплавные никелевые катализаторы для синтезе циклогексана // Вестник МКТУ им. А. Яссави. – Туркестан, 2011. – № 2. – С. 49-51.
- [8] Туртабаев С.К., Ташкараев Р.А. Кедельбаев Б.Ш. Катализатор для получения циклогексана // Заявка № 009736 от 08.04.2011 года на получение Инновационного патента РК.
- [9] Терентьева Э.П., Удовенко Н.К., Павлова Е.А., Алиев Р.Г. Основы химии целлюлозы и древесины: учебно-методическое пособие. – СПб.: ГОУВПО СПбГУ РП, 2010. – 23 с.
- [10] Кузнецов Б.Н., Кузнецова С.А., Тарабанько В.Е. Новые методы получения химических продуктов из биомассы деревьев сибирских пород // Российский химический журнал (Журнал российского химического общества им. Д. И. Менделеева). – 2004. – Т. XLVIII, № 3. 1. – С. 4-20.

- [11] Кузнецов, Б.Н. Каталитические методы в получении химических продуктов из древесной биомассы // Химия в интересах устойчивого развития. – 1989. – Т. 6. – С. 383-396.
- [12] Гальбрайт Л.С. Целлюлоза и ее производные // Соросовский образовательный журнал. – 1996. – № 11. – С. 47-53.
- [13] Аутлов С.А., Базарнова Н.Г., Купшир Е. Ю. Микрокристаллическая целлюлоза: структура, свойства и области применения (обзор) // Химия растительного сырья. – 2013. – № 3. – С. 33-41.
- [14] Азаров В.И., Буров А.В., Оболенская А.В. Микрокристаллическая целлюлоза. Химия древесины и синтетических полимеров: Учебник для вузов. – СПб., 1999. – С. 578-579.
- [15] Deng W., Liu M., Tan X., Zhang Q., Wang Y. Conversion of cellobiose into sorbitol in neutral water medium over carbon nanotube-supported ruthenium catalysts // Journal of Catalysis. – 2010. – Vol. 271. – P. 22- 32.
- [16] Торполов М.А., Тарабукин Д.В., Фролова С.В., Шербаклова Т.П., Володин В.В. Ферментативный гидролиз порошковых целлюлоз, полученных различными методами // Химия растительного сырья. – 2007. – № 3. – С. 69-76.
- [17] Будаева В.В., Митрофанов Р.Ю., Золотухин В.Н., Обрезкова М.В., Скиба Е.А., Ильясов С.Г., Сакович Г.В., Опарина Л.А., Высоцкая О.В., Кольванов Н.А., Гусарова Н.К., Трофимов Б.А. Пути полной и экологически чистой переработки возобновляемого растительного сырья // Ползуновский вестник. – 2010. – № 4-1. – С. 158-167.
- [18] Благина В.В. Сверхкритическая вода // Химия и жизнь. – 2007. – № 8.
- [19] Григорьев М.Е. Исследование катализатора Ru/полимерная матрица в жидкофазном гидрировании D-глюкозы до D-сорбита: Дис. канд. хим. наук. – Тверь, 2012. – 135 с.
- [20] Цюрупа М.П., Блиникова З.К., Проскурина Н.А., Пастухов А.В., Павлова Л.А., Даванков В.А. Сверхспитый полистирол – первый нанопористый полимерный материал // Российские нанотехнологии. – 2009. – Т. 4, № 9-10. – С. 109-117.

REFERENCES

- [1] Kalechic I.B. Himija gidrogenizacionnyh processov v pererabotke topliv. M.: Himija, 1983. P. 225-236.
- [2] Turobdzhanov S.M., Tashkaraev R.A., Kedel'baev B.Sh., M. Kuatbekov A.M. Mnogokomponentnye katalizatory dlja gidrirovaniya benzola i toluola vzhidkoj faze // HIX Mendeleevskij s'ezd po obshhej i prikladnoj himii. Tez.dokl. Volgograd, 2011. Vol. 4. P. 257.
- [3] Tashkaraev R.A., Turabdzhano S.M., Kedel'baev B.Sh. Kataliticheskoe gidrirovanie benzola do ciklogeksana na modifirovannyh nikel'evykh katalizatorah // Uzbekskij himicheskij zhurnal. Tashkent, 2011. N 1. P. 24-28.
- [4] Kiperman S.L. Kineticheskie modeli geterogennykh kataliticheskikh reakcij // Izv. AN SSSR. Ser. him. 1991. N 12. P. 2699-2717.
- [5] Tashkaraev R.A., Kedel'baev B.Sh., Kochkarov G.A. Razrabotka tehnologii poluchenija promotirovannogo zhidkofaznogo katalizatora dlja gidrirovaniya benzola // Mezhd. nauchno-prakt. konf. Tomsk, 2011. P. 187-189.
- [6] Turabdzhano S.M., Tashkaraev R.A. Promotirovannye katalizatory v tehnologii zhidkofaznogo organicheskogo sinteza // Himija i himicheskaja tehnologija. Tashkent, 2011. N 3. P. 16-25.
- [7] Tashkaraev R.A., Turabdzhano S.M., Kedel'baev B.Sh. Ferrosplavnye nikel'evye katalizatory dlja sinteze ciklogeksana // Vestnik MKTU im. A. Jassavi. Turkestan, 2011. N 2. P. 49-51.
- [8] Turtabaev S.K., Tashkaraev R.A., Kedel'baev B.Sh. Katalizator dlja poluchenija ciklogeksana // Zajavka № 009736 ot 08.04.2011 goda na poluchenija Innovacionnogo patenta RK.
- [9] Terent'eva Je.P., Udovenko N.K., Pavlova E.A., Aliev R.G. Osnovy himii celljulozy i drevesiny: uchebno-metodicheskoe posobie. SPb.: GOUVPO SPbGU RP, 2010. 23 p.
- [10] Kuznecov B.N., Kuznecova S.A., Taraban'ko V.E. Novye metody poluchenija himicheskikh produktov iz biomassy derev'ev sibirskih porod // Rossijskij himicheskij zhurnal (Zhurnal rossijskogo himicheskogo obshhestva im. D. I. Mendeleeva). 2004. Vol. XLVIII, N3. 1. P. 4-20.
- [11] Kuznecov B.N. Kataliticheskie metody v poluchenii himicheskikh produktov iz drevesnoj biomassy // Himija v interesah ustojchivogo razvitija. 1989. Vol. 6. P. 383-396.
- [12] Gal'brajht L.S. Celljuloza i ee proizvodnye // Sorosovskij obrazovatel'nyj zhurnal. 1996. N 11. P. 47-53.
- [13] Autlov S.A., Bazarnova N.G., Kushnir E.Ju. Mikrokrystallicheskaja celljulaza: struktura, svojstva i oblasti primeneniya (obzor) // Himija rastitel'nogo syr'ja. 2013. N 3. P. 33-41.
- [14] Azarov V.I., Burov A.V., Obolenskaja A.V. Mikrokrystallicheskaja celljuloza. Himija drevesiny i sinteticheskikh polimerov: uchebnyj dlja vuzov. SPb., 1999. P. 578-579.
- [15] Deng W., Liu M., Tan X., Zhang Q., Wang Y. Conversion of cellobiose into sorbitol in neutral water medium over carbon nanotube-supported ruthenium catalysts // Journal of Catalysis. 2010. Vol. 271. P. 22-32.
- [16] Torpolov M.A., Tarabukin D.V., Frolova S.V., Shherbakova T.P., Volodin V.V. Fermentativnyj gidroliz poroshkovykh celljuloz, poluchennykh razlichnymi metodami // Himija rastitel'nogo syr'ja. 2007. N 3. P. 69-76.
- [17] Budaeva V.V., Mitrofanov R.Ju., Zolotuhin V.N., Obrezkova M.V., Skiba E.A., Il'jasov S.G., Sakovich G.V., Oparina L.A., Vysockaja O.V., Kolyvanov N.A., Gusarova N.K., Trofimov B.A. Puti polnoj i jekologicheski chistoj pererabotki vozobnovljaemogo rastitel'nogo syr'ja // Polzunovskij vestnik. 2010. N 4-1. P. 158-167.
- [18] Blagina V.V. Sverhkriticheskaja voda // Himija i zhizn'. 2007. N 8.
- [19] Grigor'ev M.E. Issledovanie katalizatora Ru/polimernaja matrica v zhidkofaznom gidrirovanii D-gljukozy do D-sorbita: Dis. kand. him. nauk. Tver', 2012. 135 p.
- [20] Cjurupa M.P., Blinnikova Z.K., Proskurina N.A., Pastuhov A.V., Pavlova L.A., Davankov V.A. Sverhshhityj polistirol – pervyj nanoporistyj polimernyj material // Rossijskie nanotehnologii. 2009. Vol. 4, N 9-10. P. 109-117.

Б. Ш. Кедельбаев, Е. К. Есимов, А. М. Есимова, Д. Е. Кудасова, А. К. Кудерхан

М. Әуезов атындағы ОҚМУ, Шымкент, Қазақстан

**ФЕРРОҚҰЙМАЛАРМЕН ПРОМОТИРЛЕНГЕН
НИКЕЛЬ КАТАЛИЗАТОРЛАРЫНДА БЕНЗОЛДЫ ГИДРЛЕУ**

Аннотация. 140°C температура және 8 МПа қысым кезінде жұмыс жасайтын өндіріске арналған жоғарғы белсенді, тұрақты, селективті циклогексан бойынша жаңа стационарлы катализаторлар жасалды. Бізбен жасалған Ni-Al-ФМо катализаторы бензолдан циклогексан алу өндірісіне енгізу үшін ұсынылады.

Осылайша, жүргізілген зерттеулер нәтижелері көрсеткендей, никель – алюминий құймаларын ферроқұймалармен промотирлеу катализатордың белсенділігі мен тұрақтылығын жоғарылатады. Ағымдық типтегі автоклавта процесі жүргізу гидрогенизациялауда катализатордың жоғарғы белсенді бетін тиімді қолдануға мүмкіндік береді. Бірақ, үлкен өндірістік қуаты бар болса, колонналы типтегі өнеркәсіптік қондырғылар қолдану тиімді болып келеді.

Ферроқұймалармен промотирленген катализаторлар үлгілерінде бензолды гидрлеу процесінің кинетикалық заңдылықтары анықталды. Тәжірибе жүзінде анықталғандай, жасалған промотирленген катализаторларда модифицирлеуші қосымшаларсыз жасалған катализаторларға қарағанда, бензолды селективті гидрлеудің реакция жылдамдығы 1,0÷1,6 есе жоғарылайды. Модифицирленген құймалы катализаторлардың оптималды құрамы, оларды дайындау жағдайлары, олардың қатысында гидрогенизация процесінің белсенді ету мен жүргізу анықталды.

Одан басқа, біздің ойымызша, сутегі қысымын жоғарғы шамадан арттыру, жоғарғы белсенді бетінде оның концентрациясын баяу жоғарылатуға және сутегі бойынша реакция реттілігін нөл деген мәнге өтуіне әсер етеді.

Осылайша, қаңқалы никельді катализаторлар бензолды циклогексанға гидрлеу реакциясында белсенділігін жоғарылатады. Бір уақытта сынақ температурасы мен сутегі қысымын жоғарылату зерттелетін катализаторлардың белсенділігіне әсер етеді.

Түйін сөздер: бензолды гидрлеу, циклогексан алу, никельді катализаторлар, белсенділігі, қаңқалы катализаторлардың селективтілігі мен тұрақтылығы, меншікті жоғарғы беті, модифицирлеуші қосымшалар, ферроқұймалар: ферросиликохром (ФСХ), ферромolibден (ФМо), ферротитан (ФТі) и ферросиликокальций (ФСК), никель катализаторлардың құрамы мен құрылысы, сутегі бойынша реакция реттілігі, сұйық фазалы гидрогенизация.

Сведения об авторах:

Кедельбаев Бахытжан Шильмирзаевич – доктор технических наук, профессор, Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауэзова, Высшая школа «Химическая инженерия и Биотехнология», кафедра «Биотехнология».

Есимов Есенбек – кандидат технических наук, доцент, Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауэзова, Высшая школа «Химическая инженерия и Биотехнология», кафедра «Биотехнология».

Есимова Анар Маденовна – кандидат химических наук, доцент, Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауэзова, Высшая школа «Химическая инженерия и Биотехнология», кафедра «Биотехнология».

Кудасова Дариха Ерадиловна-магистр, преподаватель, Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауэзова, Высшая школа «Химическая инженерия и Биотехнология», кафедра «Биотехнология».

Кудерхан Акжан Куатовна – студент группы ХТ-13-5к4, Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауэзова, Высшая школа «Химическая инженерия и Биотехнология», кафедра «Биотехнология».