

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

На правах рукописи
УДК 541.128.66.094.17

ТАШКАРАЕВ РАХМАТУЛЛА АБДУЛЛАЕВИЧ

**ПРОМОТИРОВАННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ В ТЕХНОЛОГИИ
ЖИДКОФАЗНОГО СИНТЕЗА ЦИКЛОГЕКСАНА,
МЕТИЛЦИКЛОГЕКСАНА И ЦИКЛОГЕКСАНКАРБОНОВОЙ
КИСЛОТЫ**

05.17.04 – Технология органических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой
степени доктора технических наук

Ташкент – 2011

Работа выполнена в Ташкентском химико-технологическом институте и
Казахстанском университете Дружбы народов

Научный консультант: доктор технических наук, профессор
Турабджанов Садритдин Махамадиевич

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Юнусов Мирахмад Пулатович
доктор технических наук, профессор
Кадиров Юлдаш Кадирович
Доктор химических наук, профессор
Зайнутдинов Умарджан Насритдинович

Ведущая организация: **Институт общей и неорганической
химии АН РУз**

Защита состоится: «___» _____ 2011 г. в ___ часов на
заседании объединенного специализированного совета Д.067.24.04 при
Ташкентском химико-технологическом институте по адресу: 100011,
г.Ташкент, ул. Навоий, 32.

E-mail: txti_info@mail.ru тел: 244-79-18, факс:(99871)244-79-17

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Ташкентского химико-
технологического института

Автореферат разослан «___» _____ 2011 г.

Ученый секретарь
специализированного совета,
доктор технических наук

Ибодуллаев А.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ДИССЕРТАЦИИ

Актуальность работы. 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 экспортоориентированных 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 и циклогексанкарбоновая кислота используются для производства капролактама, адипиновой кислоты и гексаметилендиамина, т.е. сырье для производства синтетических волокон, а также различных смол. В настоящее время в мире объем производства капролактама достигает до 3,5 млн. тонн в год. Исследования, направленные на усовершенствование технологий синтеза полупродуктов для производства различных синтетических волокон и смол являются актуальными.

Каталитическое восстановление ароматических соединений – бензола, толуола и бензойной кислоты представляет большое практическое значение, так как продукты реакций давно привлекают внимание исследователей как исходные объекты для синтеза новых соединений.

Обзор принципиальных технологических схем гидрирования бензола и толуола в промышленности показывает, что во многих случаях гидрирование осуществляется в паровой фазе при температурах 250 -325°С 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, метилциклогексана и циклогексанкарбоновой кислоты мировое производство этих продуктов постоянно растет, что обусловило разработку в развитых странах технологических процессов переработки ароматических соединений с учетом конкретных условий. Производство циклогексана, метилциклогексана и циклогексанкарбоновой кислоты в современной химии являются наиболее крупнотоннажными, и любое усовершенствование технологии позволяет получить существенный экономический эффект. Поэтому разработка усовершенствованной технологии приготовления эффективных катализаторов требует знаний законов химических и физико-химических превращений, которые претерпевают активные компоненты катализаторов при модифицировании их новыми добавками.

Результаты исследования фазовых отношений трехкомпонентной системы Me-Al-ФС (где ФС- ферросплавы) в полной мере отображают состав и

превращения фаз в активном компоненте разработанных катализаторов и позволяют провести предварительное прогнозирование каталитической активности их в исследуемых процессах. Полученные сведения о трансформации химического, структурного и термодесорбционного составов, при промотировании исходных Ni-Al систем ферросплавами, позволяют определить условия проявления максимальной активности катализаторов. Разработка технологии приготовления ферросплавов, определение условия синтеза трехкомпонентных Me-Al-FC сплавов, а также технологии получения искомым катализаторов, способствуют решению актуальной проблемы научно-технического прогресса по рациональному и комплексному использованию местного сырья и природных ресурсов, а также вторичных сырьевых материалов и отходов производства с применением замкнутых циклов.

Для решения этой проблемы необходимо разработать научно-обоснованные методологии и технические решения, позволяющие создать технологию получения катализаторов промышленного назначения, с учетом технико-экономических и экологических требований в единстве с современными представлениями в технологии органических веществ.

Степень изученности проблемы. Процессы гидрирования бензола, толуола 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. Частичная замена палладия на более доступные недорогие металлы для получения циклогексанкарбоновой кислоты высокой чистоты и проведения процесса строго селективно по целевому продукту не изучена. Важным моментом в этом процессе является и то, что по механизму гидрирования бензойной кислоты и в целом соединений содержащих ароматическое кольцо, малоизучено.

Связь диссертационной работы с тематическими планами НИР. Работа выполнена в соответствии с тематическим планом НИР Казахско-Узбекского инженерно-гуманитарного университета Б-НГ-01-02-01/1 «Разработка технологии малоотходной переработки углеводородного сырья Республики Казахстан», координационными планами научных работ: Б-ТНГ-1-01 «Совершенствование процессов каталитического синтеза соединений гетероциклического рядов» (координация Института органического катализа и электрохимии АН РК и Министерства образования и науки РК) и Б-ТНГ-1-05/4 «Разработка ресурсосберегающей технологии каталитического гидрирования бензола, толуола и других сопряженных соединений ароматического ряда».

Цель работы: научное обоснование и разработка методов синтеза модифицированных никелевых и палладиевых катализаторов и технологии гидрирования бензола, толуола и бензойной кислоты путем разработки и внедрения в производство новых модифицированных гетерогенных катализаторов, обладающих высокими активностью, селективностью, стабильностью, производительностью и сроком службы.

Задачи исследования. В соответствии с поставленной целью в работе решались следующие научно-технические задачи:

- синтез и исследование структуры и адсорбционных свойств модифицированных алюмо-никелевых и нанесенных палладиевых катализаторов;
- разработка оптимальных условий активации модифицированных алюмо-никелевых и нанесенных палладиевых катализаторов;
- гидрирование бензола, толуола и бензойной кислоты на алюмо-никелевых и нанесенных палладиевых катализаторов в жидкой фазе;
- исследование механизма активации бензола, толуола, бензойной кислоты и водорода на поверхности гетерогенных катализаторов;
- исследование механизма гидрирования бензола, толуола и бензойной кислоты на исследуемых катализаторах и промотирующего влияния добавок;
- исследование влияния технологических параметров на кинетику и механизм гидрирования бензола, толуола и бензойной кислоты в жидкой фазе;
- непрерывное гидрирование бензола и толуола на модифицированных стационарных катализаторах;
- разработка необходимой нормативно-технической документации и внедрение результатов исследований.

Объект и предмет исследования. Объектами исследования явились следующие многокомпонентные катализаторы и сплавы: скелетные алюмо-никелевые катализаторы с модифицирующими добавками ферромолибдена (ФМо), ферромарганца (ФМн), ферромолибденмарганца (ФМоМн), ферротитанмарганца (ФТнМн), и ферросиликомарганца (ФСнМн). Выбор никеля в качестве активной фазы катализаторов обусловлен его высокой активностью в реакции гидрирования органических соединений (бензола, толуола). Выбор ФМо, ФМн, ФМоМн, ФТнМн и ФСнМн в качестве модифицирующих компонентов скелетных катализаторов обусловлен с их доступностью и дешевизной, а также содержанием в них легирующих добавок, которые в процессе выщелачивания катализаторов переходят в оксиды различных степеней валентности (Mn, Fe); в качестве модификаторов для палладиевых катализаторов гидрирования бензойной кислоты являются молибден, хром, марганец, титан и железо.

Предметом исследования диссертационной работы являются разработка технологии получения циклогексана, метилциклогексана и циклогексанкарбоновой кислоты, а также технологические процессы - деароматизации легких фракций нефти путем каталитического гидрирования бензола и толуола в жидкой фазе. Исследование кинетики и механизма каталитического гидрирования бензола, толуола и бензойной кислоты на промотированных ферросплавами никелевых и модифицированных палладиевых катализаторах в жидкой фазе.

Методы исследования. В работе использованы современные физико-химические методы исследования сплавов и катализаторов

(рентгенографический анализ, рентгеноспектральный микроанализ, тепловая десорбция аргона, электронная микроскопия, термодесорбционный анализ, газо-жидкостная хроматография), объемно-десорбционная, кинетическая, лабораторные и пилотные проточные и проточно-циркуляционные установки для гидрирования бензола, толуола и бензойной кислоты, которые подтверждают достоверность полученных результатов исследований

Основные положения, выносимые на защиту:

- новые предлагаемые эффективные технологии получения циклогексана, метилциклогексана и циклогексанкарбоновой кислоты в жидкой фазе;
- синтез и применение промотированных и модифицированных никелевых и палладиевых катализаторов;
- развитие научно-технических основ синтеза гетерогенных катализаторов и процессов гидрирования бензола, толуола и бензойной кислоты;
- принципы подбора и механизм влияния модифицирующих добавок;
- математические модели и оптимальные технологические режимы синтеза на промотированных контактах;
- новые кинетические закономерности и механизмы селективного гидрирования бензола, толуола и бензойной кислоты при повышенных давлениях и температуре;
- механизм активации реагирующих компонентов, корреляционные зависимости между активностью промотированных контактов и их физико-химическим составом;
- реализация предлагаемых технологий и катализаторов в промышленность.

Научная новизна диссертации заключается в разработке научно-технических основ эффективных технологий получения циклогексана, метилциклогексана и циклогексанкарбоновой кислоты, систематическом исследовании процессов синтеза, определении физико-химических, структурных и адсорбционных характеристик промотированных переходными металлами и ферросплавами никелевых, палладиевых контактов, математическом моделировании и оптимизации рассматриваемых технологических процессов, теоретическом и экспериментальном обосновании их применения.

Получены новые теоретические и экспериментальные данные о взаимосвязи между каталитическими и адсорбционными свойствами, химическим, фазовым и гранулометрическим составами, пористой структурой модифицированных алюмо-никелевых и палладиевых, сплавных и нанесенных катализаторов, а также установлены кинетические закономерности образования циклогексана, метилциклогексана и циклогексанкарбоновой кислоты в присутствии указанных катализаторов, позволяющие сформировать научные основы направленного синтеза. Получены практически важные суспендированные и стационарные катализаторы с заданными свойствами для селективного гидрирования бензола, толуола и бензойной кислоты под давлением водорода.

Установлено, что изученные модифицирующие добавки переходных

металлов и ферросплавов в составе катализаторов образуют новые фазы, которые повышают дисперсность частиц, удельные поверхность и объем пор, адсорбционную и десорбционную способности. В результате чего наблюдаются повышенные активность, селективность, стабильность, производительность, продолжительность межрегенерационного цикла и срока службы синтезированных образцов катализаторов в процессе гидрирования бензола, толуола и бензойной кислоты. Полученные данные исследований могут служить в качестве научных и технологических основ направленного синтеза гетерогенных катализаторов гидрирования бензола, толуола и бензойной кислоты в жидкой фазе.

Установлены кинетические закономерности гидрирования бензола и толуола в зависимости от температуры и давления водорода, а также процесса гидрирования бензола и толуола на модифицированных Ni-катализаторах, при различных температуры и давления водорода. Определены оптимальные технологические условия процесса получения циклогексана, метилциклогексана и циклогексанкарбоновой кислоты.

Научная и практическая значимость результатов работы. Разработаны высокоактивные сплавные алюмо-никелевые и палладиевые катализаторы с добавками в качестве модификаторов, технологии их приготовления и активации, в том числе:

- определены оптимальные условия осуществления процесса жидкофазного гидрирования бензола, толуола и бензойной кислоты под давлением водорода в их присутствии, проведено математическое описание процесса гидрирования, которые испытаны на укрупненных (пилотных) установках и рекомендованы к внедрению в производство.

- найдены оптимальные составы модифицированных сплавных, нанесенных и соосажденных катализаторов для селективного гидрирования бензола, толуола и бензойной кислоты, определены условия их приготовления и проведения гидрогенизационного процесса в их присутствии.

- разработан способ получения циклогексана, метилциклогексана и циклогексанкарбоновой кислоты в присутствии модифицированного никелевого и палладиевого катализаторов, обеспечивающий высокий суммарный выход целевых продуктов.

Реализация результатов. Результаты лабораторных и опытно-промышленных испытаний показали перспективность практического применения синтезированных промотированных ферромолибденом сплавных никелевых и нанесенных палладиевых катализаторов для гидрирования бензола, толуола и бензойной кислоты в жидкой фазе.

- на базе результатов исследований разработаны и утверждены технологическая схема и технологический регламент на производство циклогексана мощностью 65 000 тонн в год.

- выполнено технико-экономическое обоснование усовершенствованной технологии получения циклогексана и рассчитан ожидаемый экономический эффект за счет замены дорогостоящего алюмо-титанового катализатора на модифицированный ферромолибденом никелевый. Ожидаемый экономический

эффект составит более 700 тысяч долларов в год.

Апробация работы. Основное содержание работы доложено и обсуждено на: Международной научно-практической конференции «Интенсификация процессов химической и пищевой технологии» (Ташкент, 1993); Международной научно-практической конференции «Процессы, машины и аппараты промышленной технологии» (Шымкент, 2006); Международной научно-практической конференции «Межэтнические взаимоотношения – гарантия развития Евразийских идей» (Шымкент, 2007); Международной научно-практической конференции «М. Ауэзов - гений нового времени» (Шымкент, 2007); Международной научно-практической конференции «Ауэзовские чтения –7: М.Ауэзов и актуальные проблемы казаховедения» (Шымкент, 2008); Международной научно-практической конференции «Ауэзовские чтения–8: Научные достижения – основа культурного и экономического развития цивилизации» (Шымкент, 2009); VII-Международной научно-практической конференции. «Наука и современность – 2010» (Новосибирск, 2010); Всероссийской науч.конф. «В мире открытий» (Красноярск, 2010); Международной научно-практической конференции «Ауэзовские чтения – 9: Пути инновационного развития науки, образования и культуры в новом десятилетии» (Шымкент, 2010); Региональной научно-практической конференции «Задачи обучения и системы кредитной технологии в подготовке кадров новой формации» (Шымкент, 2010); на XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Волгоград, 2011); IV Международной научно-практической конференции "Молодежь и наука: реальность и будущее"(Невыномыск, 2010); Международной научно-практической конференции «Проблемы формирования и внедрения инновационных технологий в условиях глобализации» (Ташкент, 2010); на 1-ой Международной Российско-Казахстанской конференции по химии и химической технологии (Томск, 2011); на научном семинаре объединенного специализированного совета Д 067.24.02 при Ташкентском химико-технологическом институте (2011).

Опубликованность результатов. Основное содержание работы опубликовано в 51 научных работах, в том числе в 25 научных статьях в зарубежных и республиканских изданиях, 1 авторских свидетельствах на изобретения и 4 патентах Республик Узбекистан и Казахстан.

Структура и объем диссертации Работа изложена на 225 страницах машинописного текста, включает 43 таблицы, 27 рисунков, состоит из введения, 6 глав, заключения, списка литературы и приложений. Список литературы содержит 343 наименований работ отечественных и зарубежных авторов.

Автор выражает искреннюю благодарность доктору химических наук, профессору Куатбекову Абдимусе Муратовичу за консультации и научно-методическую помощь при выполнении данной диссертационной работы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

В соответствии с поставленными задачами диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, списка использованной литературы и приложений.

Во введении обоснованы актуальность, цели и задачи диссертации.

В первой главе выполнен обзор научной и патентной литературы по источникам синтеза циклогексана, метилциклогексана и циклогексанкарбоновой кислоты, а также классификации и перспективам развития теории и практики гидрирования бензола, толуола и бензойной кислоты.

Во второй главе приведены методики приготовления сплавных и нанесенных катализаторов, методики проведения экспериментов.

Третья глава посвящена синтезу, исследованию структуры и физико-химических свойств сплавных и нанесенных катализаторов.

В четвертой главе исследованы процессы получения циклогексана, метилциклогексана и циклогексанкарбоновой кислоты, влияния технологических параметров на кинетику и механизм гидрирования бензола и толуола, а также изучен процесс получения метилциклогексана на скелетных никелевых катализаторах.

В пятой главе выполнены исследования по изучению кинетики, механизма и математического описания процесса жидкофазного гидрирования бензола и толуола на ферросплавных катализаторах.

В шестой главе приведены результаты по непрерывному гидрированию бензола на стационарных никель-алюминиевых катализаторах с добавками ферросплавов в автоклаве проточного типа и в установке колонного типа, а также предложена усовершенствованная технология получения циклогексана из бензола.

Синтез и исследование структуры и физико-химических свойств сплавных никелевых и нанесенных палладиевых катализаторов

В настоящее время разработано множество технологий приготовления катализаторов, с учетом зависимости активности сплава-катализатора от типа печей в которых они получены, времени индукционного перемешивания, режима охлаждения и других технологических параметров. Нами при разработке технологии получения катализаторов использовался Ni-Al-сплав с различным содержанием компонентов - 30: 70, 40:60, 50:50, 60:40, 70:30 и с выявлением режимных параметров ведения процесса.

Объектом исследования служили d ($Ni\ 3d^8\ 4s^2$) катализаторы, приготовленные из бинарных, тройных и многокомпонентных алюминиевых сплавов с добавками ферросплавов. Основными факторами, влияющими на физико-химические и каталитические свойства сплавов – катализаторов,

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

Специфичностью приготовления Ni-Al системы является возможность использования алюминотермии в различных печах. При экзотермической реакции (алюминотермии) между никелем (или оксидом никеля) и алюминием температура расплава повышается до 1800⁰С. Поэтому сплавы можно получить, также алюмотермическим восстановлением оксидов или коллоидных солей переходных металлов.

К ферросплавам относятся сплавы железа с различными металлами или неметаллами, которые используются в качестве легирующих добавок при производстве, стали. Известно, что даже введение небольших количествах добавок различных элементов придают металлу и сталям новые ценные свойства. Например, при содержании в стали до 2% кремния повышает твердость, прочность, пределы упругости и текучести, потери на гистерезис, а в сочетании с хромом – жаропрочность и окалиностойкость. Марганец придает структуре стали мелкозернистость. С увеличением содержания марганца повышается предел прочности и уменьшается вязкость. Именно эти свойства ферросплавов были положены в основу исследований их применения при производстве катализаторов.

Экспериментальные исследования по получению катализаторов, содержащих добавки проводили в высокочастотной плавильной печи. В процессе сплавления металлов, по нашему мнению, наблюдается смещение их внешних электронных уровней, с чем можно связывать промотирующий эффект добавки алюминия. Необходимо отметить, что особое внимание необходимо обратить на правильный выбор параметров, условия охлаждения сплава, так как медленное охлаждение способствует образованию мелкокристаллической структуры и получению в высокодисперсном состоянии после удаления алюминия каталитически активного сплава металла. Установлено, что быстрое охлаждение сплава ведет к образованию крупнокристаллической структуры сплава, которая не желательна в технологии катализаторов. После охлаждения сплавной катализатор дробят. В случае равного соотношения Ni и Al сплав хрупок и легко подвергается измельчению. С повышением содержания Ni в составе катализатора, материал становится более прочным и процесс дробления требует больших усилий.

Активность, селективность и устойчивость скелетных катализаторов связана с наличием в них водорода в физически адсорбированном и растворенном состояниях. Содержание водорода в катализаторе зависит от температуры выщелачивания

Разработанная нами технологическая схема получения сплавных скелетных катализаторов состоит из: реактора для получения суспензированного катализатора, проточной установки колонного типа и проточной пилотной установки. Принципиальная технологическая схема получения катализатора приведена на рис. 1

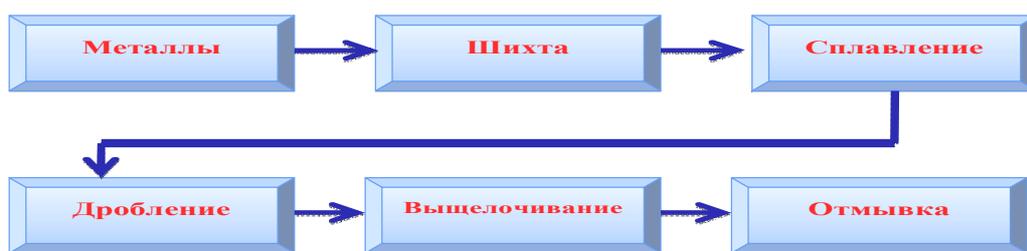


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема получения катализатора.

С целью получения катализатора Бага сплавленный материал дробят на куски размером 3-5 мм, а для получения никеля Ренея – до мелкокристального состояния.

Введение добавок различных металлов в алюмо-никелевые сплавы является наиболее эффективным способом получения высокопроизводительных модифицированных никелевых скелетных катализаторов, обладающих высокой активностью, селективностью и стабильностью в гидрогенизационных процессах. Введение модифицирующих металлов в никелевые сплавы формирует новые дополнительные активные центры, в частности, алюминиды, изменяет фазовый состав выщелоченных сплавов, а также скелетных катализаторов. Исследования показали, что в полученных катализаторах присутствует гамма оксидов указанных металлов различных степеней валентности в стадиях адсорбции и активации реагентов. Эти оксиды металлов представляют собой трудновосстанавливаемые фазы, которые локализуются в устьях пор и на границах между зернами катализатора, препятствуя его перекристаллизации.

Таблица 1

Характеристика алюмо-никелевых сплавов и катализаторов с добавками ферросплавов

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

Поскольку никелевые катализаторы исследованы в достаточной степени, мы ограничились приведением данных фазового состава, структуры; удельной поверхности сплавов и катализаторов на основе алюмо-никелевых сплавов модифицированных ферросплавами.

Следует отметить, что в литературе недостаточно освещено влияние ферросплавов на физико-химические свойства сплавных алюмо-никелевых катализаторов, В связи с этим нами исследовано влияние ФСК, ФМо, ФТі и ФСХ на фазовый состав и структуру алюмо-никелевых сплавов и катализаторов.

Из таблицы 1, видно что модифицирующие металлы оказывают существенное влияние на качественный и количественный состав и структуру исходных сплавов и катализаторов. Катализаторы состоят из скелетного никеля $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Ni_2Al_3 и ферросплава. Модифицирующие добавки не влияют на параметр кристаллической решетки никеля, но значительно размельчают его кристаллы; увеличивают удельную поверхность катализатора до $130,0 \text{ м}^2/\text{г}$.

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

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

Дисперсность катализаторов влияет на активность и селективность катализаторов и основной причиной изменения активности является диспергирование зерен катализаторов и возрастание фактора эффективности, имитирующего химическое промотирование.

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

Таким образом, главной причиной влияния дисперсности на активность является образование максимально эффективной поверхности при определенных размерах частиц катализатора, что является критерием для получения эффективных технических катализаторов. Однако в литературе недостаточно изучено влияние модифицирующих металлов на дисперсность скелетных никелевых катализаторов.

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

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

Таблица 2

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

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

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

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

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

Из данных таблицы 3 следует, что модифицирующие ферросплавы в основном увеличивают $S_{\text{БЭТ}}$, $S_{\text{КУМ}}$ соответственно до 110-130,5 и 85-98 м²/г; объем пор – в 1,1-1,4 раза; эффективный радиус пор $R_{\text{ЭФФ}}$ – в 1,06-1,5 раза. Одновременное увеличение удельной поверхности и объема пор с относительно высокими эффективными радиусами происходит по-видимому за счет диспергирования никелевой фазы катализаторов модифицирующими ферросплавами.

Таблица 3

Параметры пористой структуры скелетных никелевых катализаторов с добавками ферросплавов.

Катализатор	$S_{БЭТ}$, м ² /г	$S_{КУМ}$, м ² /г	$\frac{S_{БЭТ} - S_{КУМ}}{S_{БЭТ}}$	$V_{пор}$, см ³ /г	Rэфф,	Тип изотермы
			100%			
Ni (50% Al)	105	75	28,5	0,105	30	A
Ni – 3-10% ФСК	110	85	22,7	0,120	34	A
Ni – 3-10% ФМо	130,5	98	24,9	0,138	36	A
Ni – 3-10% ФTi	112,5	86	23,5	0,145	37	A
Ni – 3-10% ФСХ	123,7	92	23,9	0,148	36	A

Результаты термодесорбционных исследований скелетного никеля показали, что существуют два типа сорбированного водорода, один из которых десорбируется в области температур 50-130⁰С, другой – в интервале 150-200⁰С. Таким образом, часть водорода более прочно связанная с катализатором, сорбирована на поверхности, а другая часть – в объеме.

Десорбция водорода из скелетного никеля и модифицированных катализаторов исследовалась методом обезводоуживания бензола и толуола. Показано, что в скелетном никеле присутствует поверхностно-адсорбированный и структурный (растворенный) водород. В данной работе изучена кинетика десорбции водорода и скелетных никелевых катализаторов с добавками ферросплавов и результаты приведены в таблице 4.

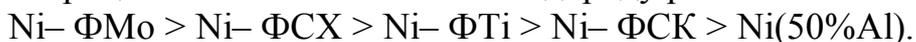
Таблица 4

Термодесорбция водорода из скелетных алюмо-никелевых катализаторов с добавками ферросплавов.

Катализатор	Объем десорбированного H ₂ из 1 г катализатора (до 600 ⁰ С) см ³ /г	Области выделения					
		I – (0-210 ⁰ С)			II – (210-600 ⁰ С)		
		К-во H ₂ , см ³ /г	T _{макс} , ⁰ С	E _{дес} в пике, кДж/моль	К-во H ₂ , см ³ /г	T _{макс} , ⁰ С	E _{дес} в пике, кДж/моль
Ni(50% Al)	43,0	20,8	140	34,3	21,0	250	67,9
Ni-3%ФСК	45,5	23,7	145	35,5	21,8	254	68,3
Ni-5% ФСК	44,4	24,9	130	30,8	19,5	240	65,0
Ni-3%ФСХ	48,8	27,3	130	30,0	21,5	235	64,0
Ni-5% ФСХ	51,5	29,6	125	29,0	21,9	225	63,0
Ni-3% ФTi	46,0	27,5	115	27,0	18,3	220	62,0
Ni-5% ФTi	48,0	26,4	140	35,0	21,6	248	67,0
Ni-3% ФМо	53,5	33,7	115	27,6	19,8	200	56,0
Ni-5% ФМо	53,0	35,8	120	28,5	19,2	180	53,7

Из таблицы 4 видно, что десорбция водорода начинается с 0⁰С и происходит непрерывно до 600⁰С и выше, но с неодинаковой скоростью; максимальной в областях 100-140⁰С и 150-200⁰С. Модифицирующие металлы практически не влияют на характер термодесорбционной кривой для скелетного никеля, но по-разному изменяют величину пиков, сдвигая их положение преимущественно в низкотемпературную область. На термодесорбционных кривых явно выражены две формы водорода, десорбция которых осуществляется в области 0-210⁰С и 210-600⁰С. Первая форма десорбируется по уравнению первого, а вторая форма – второго порядка. Наибольшую емкость по водороду проявляют скелетные ФМо катализаторы, общий объем десорбированного водорода до 600⁰С достигает 51,0-55,0 см³/г.

Следует отметить, что легирующие металлы преимущественно уменьшают концентрации относительно прочноадсорбированные формы Н₂, увеличивая первую слабоадсорбированную. Добавки металлов в 1,1-1,5 раза увеличивает первую форму адсорбированного водорода. Остальные катализаторы по понижению сорбционной способности по водороду располагаются в ряд:



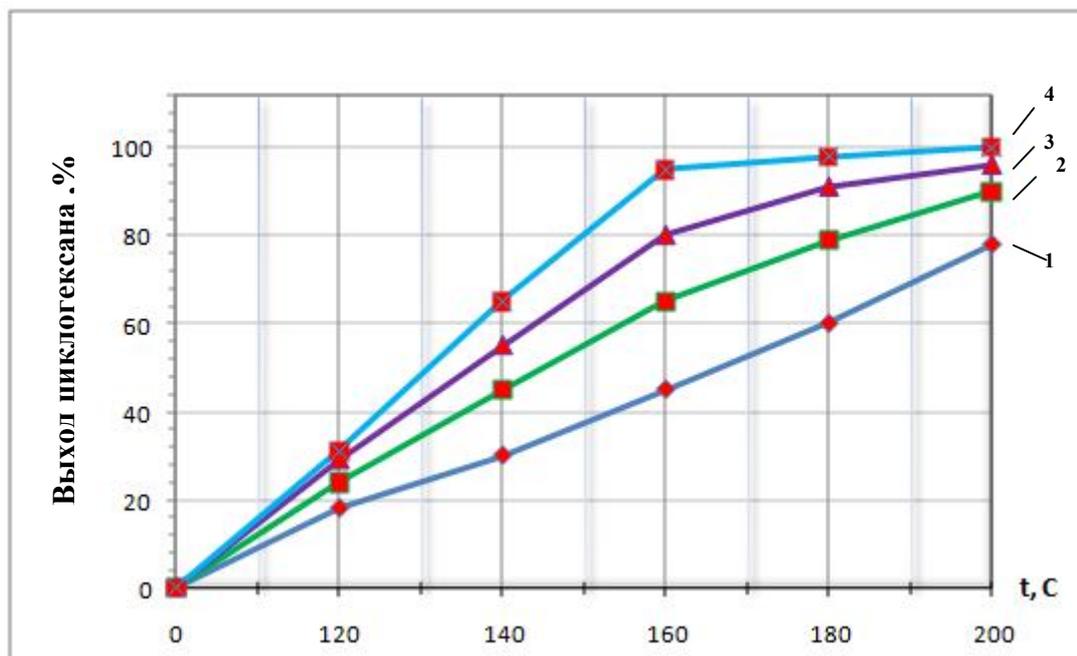
Таким образом, результаты исследования фазового, химического, гранулометрического составов и структуры никелевых сплавов и катализаторов показали, что модифицирующие ферросплавы влияют на соотношение NiAl₃/Ni₂Al₃ в сплавах, дробят кристаллы, увеличивают размеры частиц катализаторов, их удельную поверхность и объем пор больших размеров и одновременно увеличивают долю микро- и супермикропор. Исследуемые легирующие металлы практически не растворяются в щелочи и находятся в катализаторе в растворенных состояниях.

Исследование процессов получения циклогексана и метилциклогексана

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

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

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



1- Ni –50% АI; 2- Ni – ФСК- АI; 3- Ni-ФСХ –АI; 4- Ni-ФМо –АI

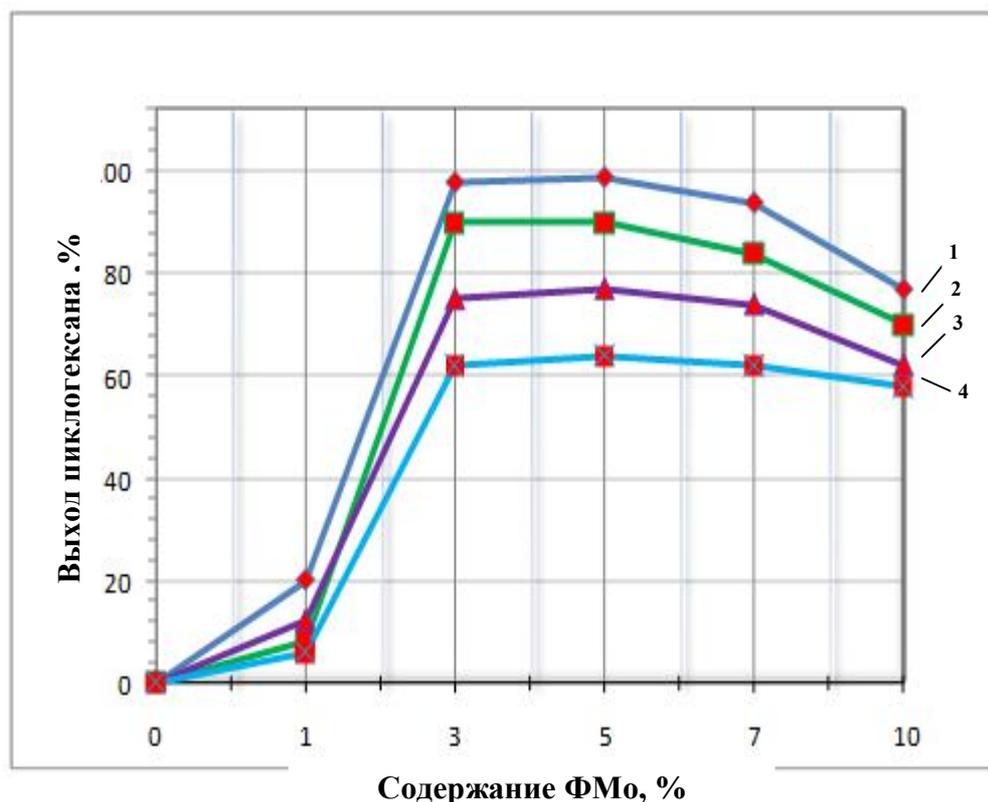
Рис. 2. Зависимость степени превращения бензола от температуры опыта на скелетных никелевых катализаторах с добавками ФМо, ФСК и ФСХ при давлении водорода 4 МПа..

Из анализа рис.2 видно, что повышение температуры опыта от 120 до 200⁰С существенно увеличивает выход циклогексана на всех видах катализаторах. Однако на наиболее активном никель-ферромолибденовом (3,0 вес.% ФМо) катализаторе выход циклогексана в интервале температур 120-200⁰С. увеличивается от 26,0 до 100%. Следует отметить, что незначительно низкую активность проявляет никелевый катализатор, содержащий в виде добавки ферросиликокальций. Выход продукта реакции на данном катализаторе достигает 88,0 % при 200⁰С, в то время как на скелетном никелевом катализаторе, при той же температуре, он составляет 74,6 %. Величины, кажущихся энергий активации, рассчитанные в интервале 120-200⁰С на промотированных катализаторах, составляют от 6,3 до 9,5 ккал/моль.

Жидкофазная гидрогенизация непредельных соединений - сложный процесс, состоящий из нескольких последовательных стадий: транспортировка реагентов к поверхности катализатора с последующей их адсорбцией, каталитическое превращение на поверхности и, наконец, десорбция продуктов реакции с поверхности катализатора. Наиболее сложными из них являются стадии адсорбции и реакции на поверхности. При этом невозможно рассчитать константы скорости всех указанных стадий процесса, поэтому предполагаем, что общая скорость реакции должна определяться скоростью самой медленной (лимитирующей) из этих стадий. Как известно гидрирование одного и того же

непредельного соединения может протекать по тому или иному механизму, в зависимости от природы катализатора и условий проведения реакции.

Полученные данные гидрирования на скелетных никелевых ферромолибденовых катализаторах бензола в циклогексан при 160°C и 4 МПа представлены на рис.3 Анализ данных рис.3 показывает, что активность промотированных ферромолибденом катализаторов несколько выше, чем у скелетного никеля и резко увеличивается с ростом содержания промотора 1 до 3 вес % в сплаве. Дальнейшее повышение количества ферромолибдена до 10,0 вес % приводит к снижению активности катализаторов.

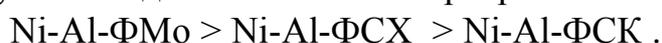


1- 20 мин; 2- 40 мин; 3- 60 мин; 4- 80 мин.

Рис. 3. Зависимость степени превращения бензола от содержания ФМо в никелевом катализаторе при 160°C и 4МПа.

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

Исходя из полученных данных катализаторы располагаются в ряд:



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.

Влияние давления водорода на кинетику и механизм гидрирования бензола в присутствии никелевых катализаторов подробно изучено и порядок реакции по водороду изменяется от первого до нулевого, а по гидрируемому веществу нулевой, в зависимости от условий проведения процесса. Анализ данных рис.4 показывает, что варьирование давления водорода от 2 до 12 МПа оказывают положительное влияние на активность особенно промотированных никелевых катализаторов.

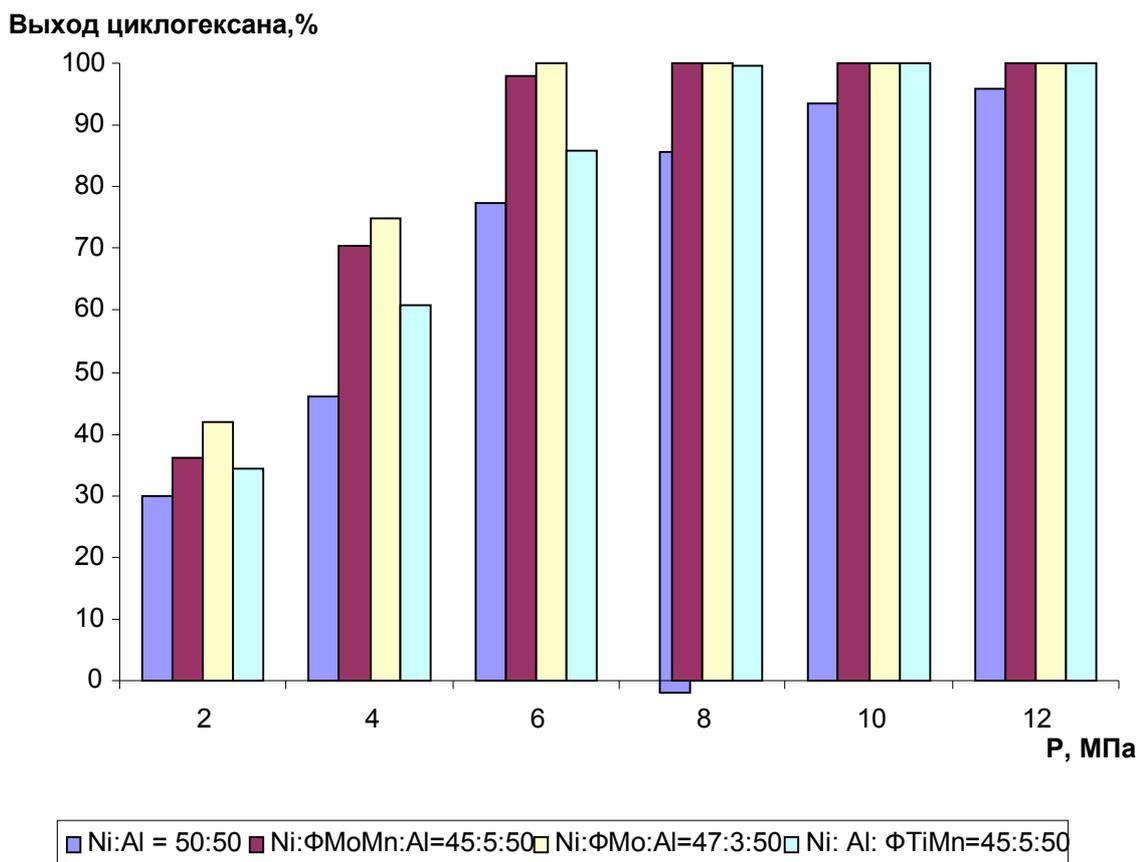


Рис.4. Зависимость выхода циклогексана от давления водорода на скелетных никелевых катализаторах с добавками ферросплавов при 160⁰С

Выявлено, что наибольшую активность по-прежнему проявляют никельферромolibденовый (3% вес.) катализатор, на которых выход циклогексана резко повышается от 12,4 и 16,0 до 92,0 и 94,2 % соответственно типу катализатора в интервале значения давления водорода 1,0-6,0 МПа. Дальнейшее повышение давления водорода от 8,0 до 12,0 МПа позволяет получить полное превращение бензола в циклогексан.

Далее изучены каталитические свойства скелетных никелевых катализаторов различного состава в реакции гидрирования толуола в метилциклогексан. Результаты гидрирования толуола на скелетных никелевых катализаторах с различными содержаниями ферросплавов при давлении водорода 4,0 МПа представлены на рис. 5. Наибольшую каталитическую

активность проявляет катализатор, содержащий ферромолибдена, выход метилциклогексана на котором достигает 88,3% за 60 минут гидрирования.

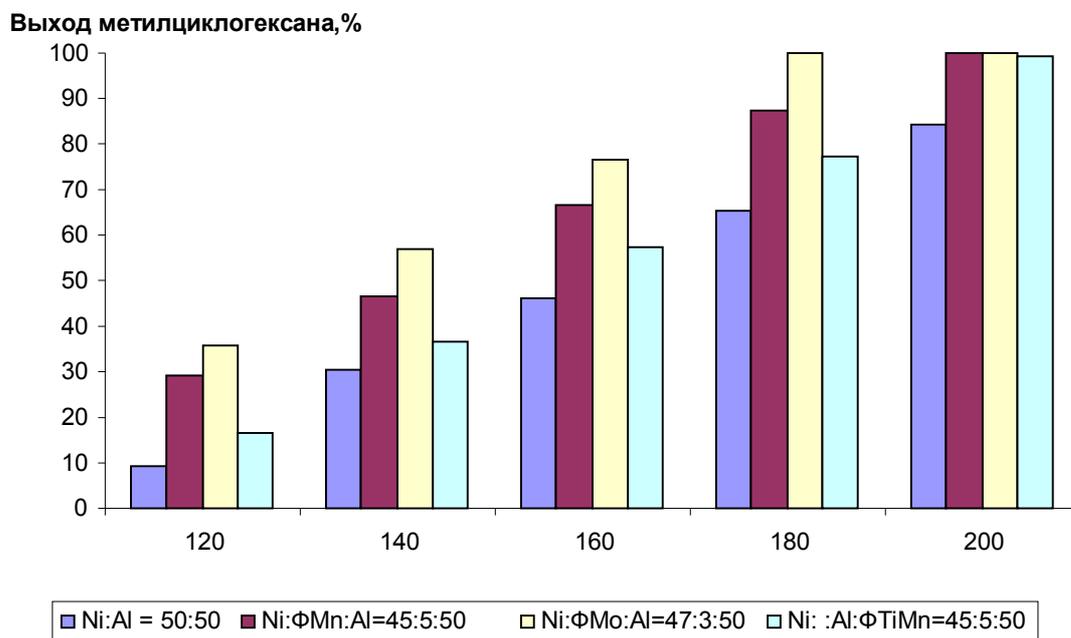


Рис .5. Зависимость степени превращения толуола от температуры опыта на скелетных никелевых катализаторах с добавками ферромолибдена, ферротитанмолибдена и ферромарганца

В присутствии катализатора промотированного ферротитанмарганцем, выход продукта реакции достигает 99,4% при 200⁰С, а на скелетном никелевом при той же температуре он составляет 84,3 %. Величины, кажущихся энергий активации, рассчитанные в пределах 120-200⁰С на промотированных катализаторах равны 6,3-9,5 ккал/моль. Наибольшую каталитическую активность проявляют скелетные никельферромолибденовый и никельферромарганцевый катализаторы, значение оптимальной температуры находятся в области 180-200⁰С. Максимальный выход метилциклогексана на них достигается при 200⁰С. выход метилциклогексана несколько медленно возрастает на никелевом катализаторе с добавкой ФTiMoMn при 200⁰С составляет – 88,0 %, а на никель-алюминиевом – 74,6 %. Рост температуры опыта приводит к интенсивному повышению скорости превращения толуола в метилциклогексан достиганием оптимального значения температуры.

Приведенный рис.6 иллюстрирует изменение выхода метилциклогексана в зависимости от содержания ферромолибдена в никелевом сплаве при 160⁰С и 4 МПа. Активность скелетного никеля резко возрастает, проходя через максимум при содержании 3 вес.% ферромолибдена. Рост количества ферромолибдена приводит к некоторому снижению активности катализатора.

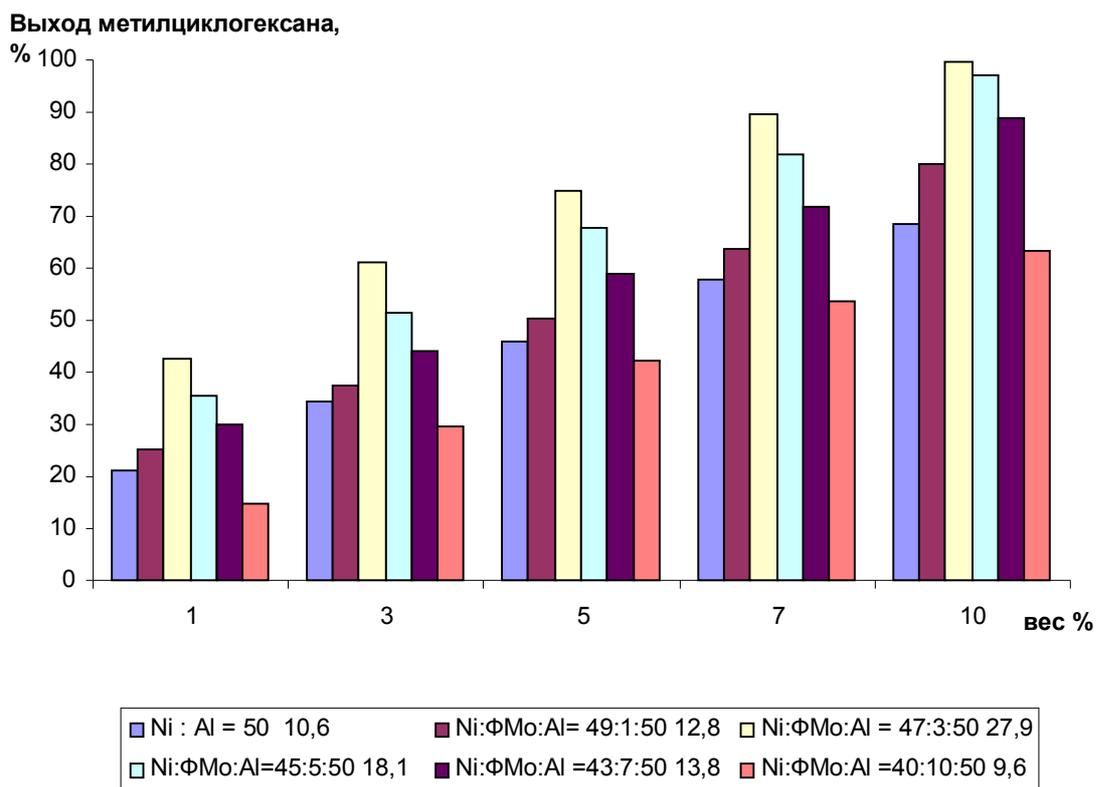


Рис. 6. Зависимость степени превращения толуола от содержания ФМп в никелевом катализаторе при 160°C и 4МПа.

Исходя из полученных данных промотированные катализаторы располагаются в ряд :



Далее изучено влияние давления водорода на активность вышеуказанных никелевых катализаторов с добавками ферросплавов при 160⁰С, и экспериментальные данные приведены на рис.7. Как видно из данных рис.7. варьирование давления водорода от 2 до 12 МПа положительно влияет на активность особенно промотированных никелевых катализаторов. Наибольшую активность по-прежнему проявляют никельферро-молибденовый (3 вес. %) и никельферромолбденмарганцевый (5,0 вес. %) катализаторы, выход метилциклогексана на которых резко увеличивается от 12,4; 16,0 до 92,0; 94,2 % в интервале давления водорода 1,0-6,0 МПа, а при дальнейшем повышении давления водорода от 8,0 до 12,0 МПа достигается 100 %-ное превращение толуола. Активность скелетного никелевого катализатора с добавкой ферромолбдена практически линейно возрастает с ростом давления водорода. Максимальный выход метилциклогексана на нем достигается в области 6,0 МПа. А также на всех катализаторах с ростом давления водорода от 2,0 до 6,0 МПа, выход метилциклогексана растет прямо пропорционально, при значении давления выше которого (8,0-12,0 МПа) наблюдается нарушение прямолинейных зависимостей. При этом порядок реакции по водороду

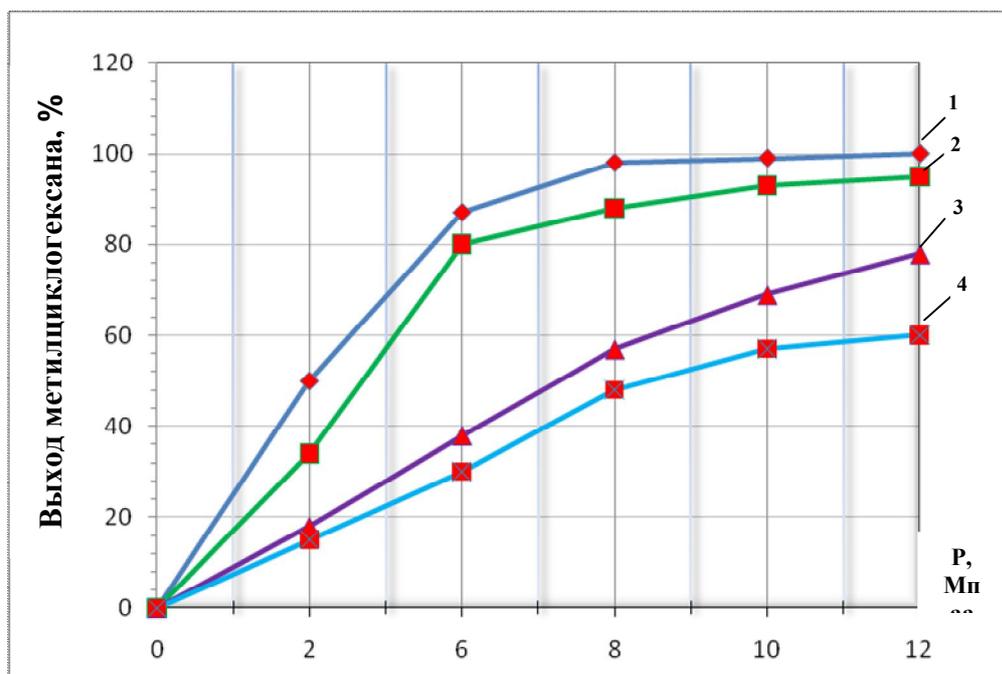


Рис. 7. Зависимость выхода метилциклогексана от давления водорода на скелетных никелевых катализаторах с добавками ферросплавов при 160°C.

изменяется от первого к дробному. Такая смена порядка реакции по водороду, свидетельствует о более полном насыщении поверхности катализатора сорбированным водородом, количество которого способствует оптимальному стехиометрическому соотношению компонентов реакции или переходу одного механизма в другой. Также, увеличение давления водорода выше предельного несколько медленно повышает его концентрацию на активной поверхности, что способствует стремлению порядка реакции по водороду к нулевому.

Таким образом, скелетные никелевые катализаторы модифицированные ферросплавами проявляют высокую активность в реакции гидрирования бензола и толуола соответственно в циклогексан и в метилциклогексан. Определены оптимальные технологические условия процесса получения циклогексана и метилциклогексана. Установлен оптимальный состав сплавного никелевого катализатора промотированного ферромolibденом для гидрирования бензола и толуола в жидкой фазе и рекомендован для внедрения в производство.

Синтез и исследование нанесенных палладиевых катализаторов гидрирования бензойной кислоты в жидкой фазе

Проблема гидрирования бензойной кислоты в настоящее время широко изучается в связи с внедрением этого процесса в промышленности органического синтеза. На производстве капролактама по толуольной схеме, основной технологической стадией является процесс гидрирования бензойной кислоты в циклогексанкарбоновую кислоту. Жидкофазное гидрирование бензойной кислоты осуществляется в присутствии палладия на угле. Одним из недостатков промышленного 5% Pd/C катализатора является быстрая

деактивизация его в процессе гидрирования бензойной кислоты, вследствие образования CO и CO₂, гидроксидов палладия. Кроме того, при длительной работе катализатора, теряется значительное количество палладия на носителе, что приводит его к замене свежими порциями. Катализатор также характеризуется сложностью регенерации. В связи с этим частичная замена палладия на более доступные недорогие металлы для получения циклогексанкарбоновой кислоты высокой чистоты и проведения процесса строго селективно по целевому продукту не изучена. Важным моментом в этом процессе является и то, что по механизму гидрирования бензойной кислоты и в целом соединений содержащих ароматическое кольцо, малоизучено.

Таблица 5

Влияние модификаторов на активность палладиевого катализатора при гидрировании бензойной кислоты.

№ пп	Катализатор	Время насыщ. (мин.)	Состав катализата, (%)			
			Бензойная кислота	Циклогексан карб.кислота	Бенз. спирт	Эфиры
1.	5% Pd/C (промышл.)	36	60	40		
		264	5	95	-	-
2.	3% Pd- 2 % Mo/C	36	53	47	-	-
		264	-	100	-	-
3.	3% Pd- 2% Cr/C	36	54	46	-	-
		264	2	98	-	-
4.	3% Pd- 2% Ni/C	36	43,4	42	12	2,6
		264	-	79,7	19	1,3
5.	3% Pd- 2%Mn/C	36	71,5	17,6	8,5	2,4
		264	12,7	73,7	11,8	1,8
6.	3% Pd- 2% Ti/C	36	83,5	16,5	-	-
		264	55,7	44,3	-	-
7.	3% Pd- 2% Fe/C	36	92,6	7,4	-	-
		264	76,1	13,9	-	-

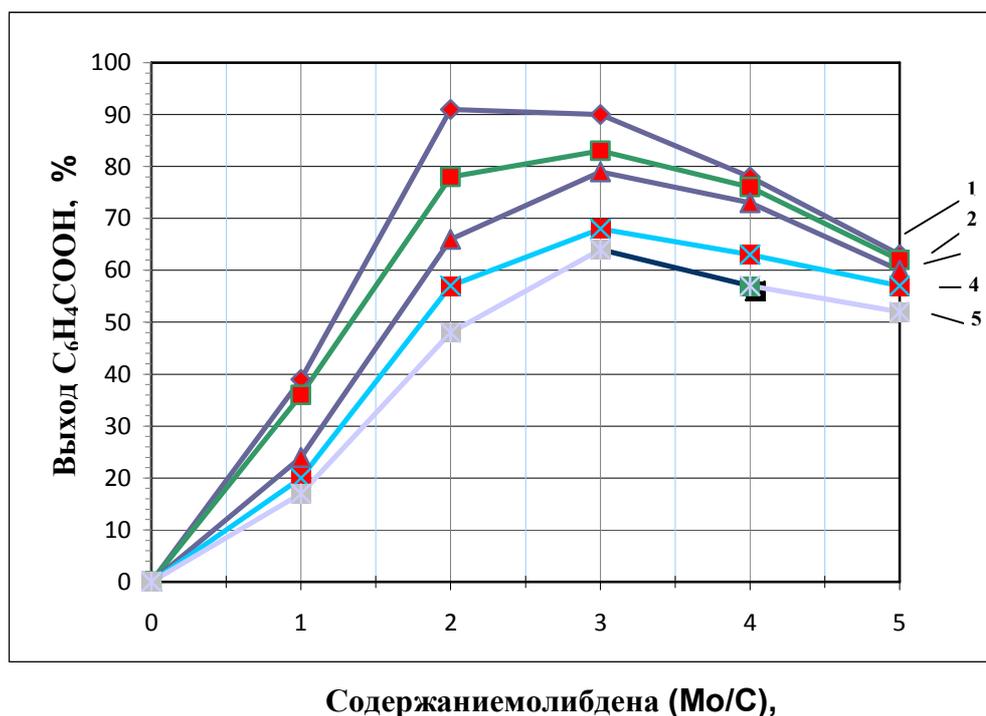
Известно, что одной из причин каталитической активности металлов является недостроенность их d - орбиталей. С квантово-химической точки зрения при активации непредельных органических соединений за счет образования π - связей с атомами металлов, палладий проявляет большую активность в реакции гидрогенизации процесса.

Катализаторы готовились методом пропитки с последующим восстановлением в токе водорода при температуре 100-400 °С.

При внесении в состав палладиевого катализатора различных модификаторов: никеля, молибдена, хрома, марганца, титана, железа (табл. 5) происходит увеличение удельной поверхности катализатора, что влечет за собой увеличение адсорбции водорода в реакции гидрирования бензойной кислоты. Следовательно, реакция гидрогенизации бензойной кислоты лимитируется активацией водорода. Определено, что введение молибдена, хрома и никеля не снижает активности палладиевых катализаторов до

определенной концентрации (до 50%) в процессе получения целевого продукта. Оптимальный состав катализатора состоит из 50% молибдена, хрома или никеля, а также других модификаторов.

С целью определения влияния содержания модификатора опыты проводились при температуре 0 - 200 °С, давлении водорода 4,0 МПа. Результаты приведены на рис.8. Из экспериментальных данных видно, что с увеличением концентрации молибдена до 2,0 % активность палладиевого катализатора на угле возрастает и при содержании его 50% относительно палладия достигает максимума, дальнейшее увеличение содержания молибдена приводит к снижению активности палладиевого катализатора.



1- 180 мин; 2- 150 мин; 3- 120 мин; 4- 90 мин. 5-60 мин.

Рис.8. Зависимость выхода C_6H_4COOH от содержания Мо в палладиевом катализаторе при 170°C и 4МПа.

В качестве модификаторов были изучены молибден, хром, марганец и железо. В результате экспериментальных данных было установлено, что наибольшая активность наблюдается в присутствии молибдена и хрома.

Таким образом, оптимальным составом катализата для гидрирования бензойной кислоты в жидкой фазе является 2,5% Pd - 2,% Мо -0,5% Cr/C и наиболее приемлемым для проведения процесса гидрирования бензойной кислоты до циклогексанкарбонической является давление водорода 4,0 МПа и температура процесса 170 °С.

Кинетика, механизм и математическое описание гидрирования толуола в жидкой фазе на сплавном алюмо-никелевом катализаторе

Во многих литературных источниках приведены общие вопросы химической кинетики. Согласно теории активных центров, адсорбционной теории и теории соприкасающихся поверхностей, уравнение определения скорости реакции гидрирования ароматических углеводородов примет следующий вид:

$$W = k \cdot Q_{H_2} \cdot Q_{непр} \cdot S_{(общ)} \quad (1)$$

где: k – константа скорости реакции на поверхности катализатора;

$Q_{непр}$ – степень заполнения поверхности (Собщ) катализатора водородом и ароматическими углеводородами.

Уравнение (1) показывает заполнение поверхностей и по адсорбционной теории Ленгмюра пишется:

$$\theta = \frac{K_{адс} \cdot C}{K_{дес} \cdot K_{адс} \cdot C} = \frac{B \cdot C}{1 + BC} \quad (2)$$

где: B – коэффициент адсорбции взаимодействующей молекулы;

C – концентрация реагентов.

Скорость гидрогенизации определяется следующим уравнением:

$$W = K \cdot \frac{\vartheta[B]}{1 + \vartheta[B] + c[C] + h[H_2]} \cdot \frac{h[H_2]}{1 + \vartheta[B] + c[C] + h[H_2]} \quad (3)$$

где: $[B]$, $[H_2]$, $[C]$ – концентрации исходных реагентов и продуктов реакции;

ϑ , c , h – коэффициенты адсорбции исходных непредельных углеводородов и продуктов гидрогенизации.

Скорость реакции уменьшается при низком давлении водорода. При слабой адсорбции исходных веществ можно сократить уравнение следующим образом:

$$W = \frac{\vartheta_{H_2} \cdot P_{H_2} \cdot \vartheta_B \cdot P_B}{(1 + \vartheta_{H_2} \cdot P_{H_2} + \vartheta_B P_B)^2} \quad (4)$$

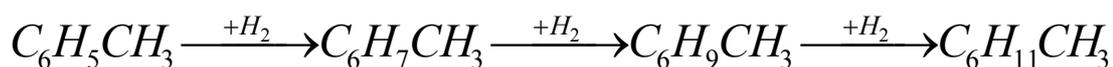
где: P_B , P_{H_2} – давление толуола и водорода;

ϑ_{H_2} , ϑ_B – коэффициент адсорбции толуола и водорода.

Полученное уравнение предназначено и удобно для ведения жидкофазных реакций и еще не учитывается объемная десорбция метилциклогексана. Такое уравнение показывает, что взаимодействие протекает ступенчато:



В соответствии с вышеприведенным и учитывая лимитирующие стадии полной гидрогенизации толуола, константа скоростей прямых и обратных реакций, в том числе десорбция продуктов реакции необходимо найти единое кинетическое уравнение. Для описания селективного гидрирования толуола до метилциклогексана используется следующая схема:



Опираясь на литературные и экспериментальные данные, можно привести схему параллельного и ступенчатого гидрирования. Относительно в мягких условиях в системе гидрирования образуется метилциклогексан. Гидрирование протекает при адсорбции толуола с шестью атомами водорода. Направление гидрирования толуола зависит от степени адсорбции на поверхности катализатора и условий протекания реакции. Доказательством этого является селективное восстановление толуола до метилциклогексана при мягких условиях и в присутствии полярных растворителей.

Жидкофазное гидрирование толуола показано схемой из трех маршрутов. Если рассматривать толуол и метилциклогексан как гидрирующее неопределённое соединение, тогда согласно правилу Хортути, предлагаемая схема может быть двухлинейным независимым маршрутом. Тем более, что метилциклогексан образуется в результате гидрирования толуола, а также будет правильно, если считать, что адсорбция десорбированного метилциклогексана находится в новой ступени. В результате число ступеней и разница $N_S - N_1$ будет равна 3. Механизм образования метилциклогексана и метилциклогексена в жидкой фазе объясняется следующими :

	(1)	(2)	(1)	(2)
1. $ZA + H_2 \Leftrightarrow 2AH_2$	I	0	I	I
2. $ZAH_2 \Leftrightarrow ZAH_4$	I	0	I	I
3. $ZAH_4 \Leftrightarrow ZY$	I	0	I	I
4. $ZY + H_2 \Leftrightarrow ZA + Y$	I	-I	I	0
5. $ZY + H_2 \Leftrightarrow ZYH_2$	0	I	0	I
6. $ZYH_2 \rightarrow ZB$	0	I	0	I
7. $ZB + A \equiv ZA + B$	0	I	0	I
$N^{(1)}A + 2H_2 = Y$			$N^{(1)'}A + 2H_2 = Y$	
$N^{(2)}Y + H_2 = B$			$N^{(2)'}A + 3H_2 = B$	

Где: Z –поверхностный активный центр;

A, Y и B – молекулы толуола, метилциклогексена и метилциклогексана;
 ZAH_2 , ZAH_4 , ZY , ZYH_2 , ZA – промежуточные комплексы.

Значение конверсии толуола до метилциклогексана показывает, что реакция селективного гидрирования толуола протекает с образованием параллельно метилциклогексана и метилциклогексена. Главная задача в реакциях гидрирования толуола – это выбор маршрута. В основном, водород является атомно-адсорбированной формой диссоциативно адсорбирующих платиновых металлов (кроме Pd). В системе метилциклогексан образуется в результате гидрирования толуола и не вводится извне.

С планированием теории экспериментов появилась возможность математического описания химико - технологических процессов. Применен метод симплекса планирования процесса гидрирования толуола в жидкой фазе

до метилциклогексана и при составе модификатора 3,0 % Mo -Ni-Al. Опыты по гидрированию бензольного кольца проводили варьированием четырех факторов в автоклаве с рабочим объемом 200 см³. Эти факторы X₁ – это температура процессов, °К; X₂ - давление водорода, МПа; X₃ - количество растворителей, см³; X₄ – содержание модификаторов в катализаторе, %. Планирование проводилось с применением эксперимента полных факторов типа 2^к. Факторы определяются в 2 уровнях (верхний и нижний). По результатам опытов определены критерии по выходу метилциклогексана в разных комбинациях процесса и обозначается У_{цг}.

Таблица 6

Уровень и интервал варьирования факторов

Фактор	X ₁ , К	X ₂ , МПа	X ₃ (H ₂ O), см ³	X ₄ , %
Основной уровень	443	4	20	1,00
Шаг варьирования	10	1	10	0,50
Верхний уровень	453	5	30	1,50
Нижний уровень	433	3	10	0,50

Для составления таблицы применены следующие показатели: температура 423-453 К, давление водорода 4,0-5,0 МПа и выход циклогексана в присутствии воды. Для независимых факторов необходимое число для опытов симплексных матриц равно: $N=K+1$

где: К-число факторов; $N = 4+1=5$. Выбираем матрицу для К=4 с целью симплексного планирования.

Таблица 7

Матрица планирования кодированных координат

Опыт %	Z ₁	Z ₂	Z ₃	Z ₄
1	-1	+1	+1	+1
2	+1	-1	+1	+1
3	+1	+1	-1	+1
4	+	+1	+1	-1
5	-0,618	-0,618	-0,618	-0,618

$$Z_3 = \frac{X_3 - 20}{10};$$

$$Z_4 = \frac{X_4 - 1,5}{0,5};$$

Матрица планирования и скрытые координаты приведены в таблице 7, а начальный симплекс в естественном виде приведен в таблице 8

Таблица 8

Матрица начального симплекса в естественном виде

№ опыта	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	Выход метилциклогексана (моль.) по времени, мин			
					20	40	60	80
1	433,0	5,0	30,0	1,50	6,0	7,4	11,8	12,6
2	453,0	3,0	30,0	1,50	3,0	5,4	6,4	8,9
3	453,0	5,0	10,0	1,50	4,0	7,4	9,5	11,7
4	453,0	5,0	30,0	0,50	8,8	12,0	12,9	6,0
5	436,0	3,38	13,8	0,70	4,6	5,3	6,0	7,0

По результатам экспериментов самый низкий выход наблюдается в опыте № 5. С целью приближения к оптимальной системе, эту точку симплекса заменяем точкой, находящейся в противоположной зоне.

По сходству по этому методу проведено несколько опытов, также определен оптимальный вариант ведения процесса. (табл. 9). Из таблицы 9 видно, что максимальный выход продукта (20 моль/мин) наблюдается в опыте № 9. Найденная оптимальная зона удовлетворяет при конечном шаге варьирования ведение процесса.

Проверка результатов уровня исследований показана по критерию Фишера:

$$F = S_{ocm}^2 / S_y^2 = 3,305 \quad (5)$$

Таблица 9.

Результаты каталитического гидрирования толуола в жидкой фазе по методу симплексного планирования

№ опыта	Условия процесса				Выход метилциклогексана (моль/мин) по времени, мин			
	X ₁ , К	X ₂ , Ма	X ₃ , см ³	X ₄ , %	20	40	60	80
1	433,0	5,0	3,0	1,50	6,0	7,4	11,8	12,6
2	453,0	3,0	30,0	1,50	3,0	5,4	6,4	8,9
3	453,0	5,0	10,0	1,50	4,0	7,4	9,5	11,7
4	453,0	5,0	30,0	0,50	8,8	12,0	12,9	6,0
5	436,0	3,4	13,8	0,70	4,6	5,3	6,0	7,0
6	459,2	5,7	36,2	1,80	6,0	10,3	11,0	11,0
7	436,8	7,4	23,0	1,15	18,0	18,0	10,0	1,0
8	464,9	6,5	4,9	0,97	15,0	18,0	14,0	6,0
9	433,0	6,2	29,0	0,26	8,0	18,0	20,0	10,0
10	434,9	7,5	35,0	1,44	17,0	18,0	14,0	6,0
11	425,8	6,5	10,0	0,70	7,0	11,0	13,0	9,0
12	412,2	6,5	48,0	0,97	13,6	18,0	11,0	4,0

Значение критерия Фишера— $F_{0,0,5}(32,0) = 4,5$.

Кинетика и механизм жидкофазного гидрирования бензойной кислоты на палладиевом катализаторе (2,5% Pd – 2, % Mo – 0,5 % Cr /C)

В кинетической области, если соотношение молекул реагирующих веществ на контакте при изменении температуры не меняется, температурная зависимость константы может быть описана уравнением Аррениуса:

$$K = K_0 * e^{-E/RT} \quad (6)$$

Согласно уравнению Аррениуса константа скорости реакции численно равна произведению двух величин предэкспоненциального и экспоненциального множителей. Коэффициент энергией активации реакции и может быть охарактеризован как разность теплосодержащих активированных и

инертных молекул. При этом скорость реакции бензойной кислоты в циклогексанкарбоновую определяется по формуле:

$$W = \frac{K * P_{H_2} * C_{б.к.}}{I + K * P_{H_2} * C_{б.к.}}, \quad (7)$$

Константа скорости реакции, как было указано выше, описывается уравнением Аррениуса, относительно бензойной кислоты, уравнение преобразовано следующим образом:

$$K = \frac{W}{P_{H_2} * C_{б.к.}} \quad (8)$$

Графическая зависимость: $P_{H_2} * C / W$ от $P_{H_2} * C$ (рис.9) даёт прямую с наклоном равным K'/K , а отрезок отсекаемый на оси ординат – $1/K$, что позволяет проверить выполняемость предложенного кинетического уравнения (6), описывающего данный процесс.

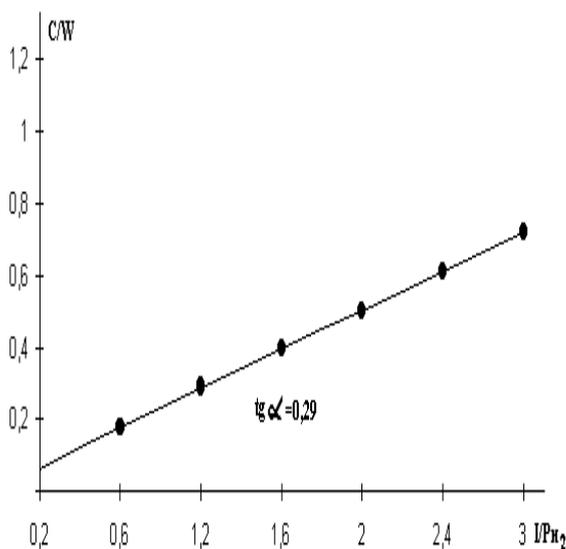


Рис. 9 Зависимость C/W от I/P_{H_2} при гидрировании бензойной кислоты на промотированном палладиевом катализаторе (2,5% Pd -2,% Мо, 0,5%Cr/C)

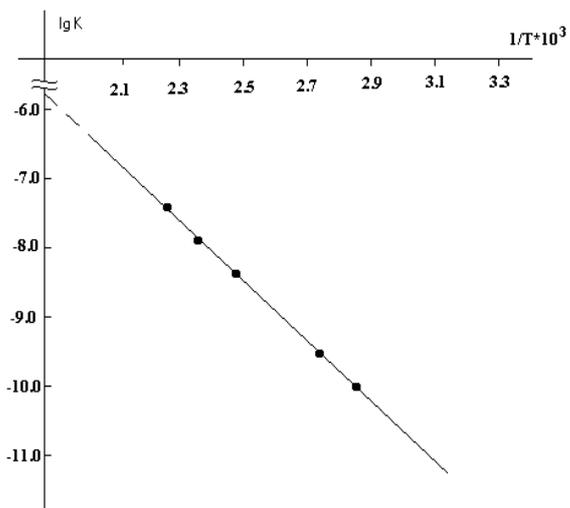


Рис. 10 Зависимость $lg K_3$ от $1/T$ при $P_{H_2}=40$ атм. Условия: $T = 373-473K$; $P_{H_2} = 4$ МПа

При этом скорость образования циклогексанкарбоновой кислоты определяется скоростью десорбции его с поверхности катализатора и описывается уравнением:

$$W = \frac{K_1 * P_{H_2} * C}{I + K_1 / K_2 * P_{H_2} * C} \quad (9)$$

т.е. получаем уравнение (7), Зависимость логарифма констант K от обратной температуры при 373-473K и 4МПа (рис.10) характеризуется прямыми линиями и описывается уравнениями Аррениуса.

Внедрение результатов исследований в производство

Результаты проведенных теоретических и практических исследований по разработке технологий и методов синтеза промотированных ферросплавами никелевых и палладиевых катализаторов апробированы в укрупненно-лабораторных и полупромышленных условиях. На проточной установке непрерывного гидрирования бензола испытаны некоторые виды промотированных ферросплавами никелевых катализаторов. Результаты, полученные в ходе исследований приведены в таблице 10. Определено что исследованные стационарные катализаторы проявляют абсолютную активность по циклогексану, и их активность выше, чем у промышленного никель-титанового катализатора, так как выход целевого продукта колебался в пределах 98-100%. Величины скорости гидрирования, на выщелоченных на 30% по алюминию Ni-ФМо катализаторов при 120°C и 10 МПа достигают соответственно 0,70 ч⁻¹, что в 2,3 раза выше, чем на промышленном никель-титановом катализаторе.

При испытаниях в качестве гидрируемого вещества в пилотной установке использовали бензол нефтяной ГОСТ 9572 -93 после очистки от соединения серы. Катализатор Ni -Al-ФМо рекомендован для внедрения в производство получения циклогексана и метилциклогексана. В ходе опытных испытаний установлено, что варьирование технологических факторов оказывает существенное влияние на активность катализаторов, так как по мере течения процесса активность стационарных катализаторов начинает снижаться. В тот момент, когда выход циклогексана становится ниже 98%, катализатор необходимо подвергать повторному выщелачиванию 10% водным раствором гидроксида натрия при температуре 100°C. Кроме того, экспериментально выявлено, что при использовании 10% раствора гидроксида натрия, число повторных выщелачиваний можно увеличить до двадцати пяти и при этом активность катализатора в реакции гидрирования бензола не изменяется до общей потери веса на 41,2%. Однако, как показывают результаты исследования, с ростом глубины выщелачивания алюминия активность исследуемых катализаторов повышается и величина контактных нагрузок при этом увеличивается от 1,2 до 1,8 раза в зависимости от природы катализатора. Данное обстоятельство может быть объяснено увеличением активной поверхности катализаторов по мере удаления из них алюминия.

Особое значение в каталитических процессах имеют гидродинамические факторы, поэтому в лабораторной и промышленной практике применяют всевозможные способы перемешивания реакционной смеси: взбалтывание, перемешивание мешалкой, барботаж, вибрация и т.д. В связи с этим нами изучено влияние на скорость гидрирования процесса барботирования водорода. Выявлено, что с увеличением скорости барботирования водорода от 0,1 до 0,9 л/л.кт.час активность относительно малоактивных двух- и трехкомпонентных катализаторов возрастает в 1,3-1,6 раза, а контактные нагрузки наиболее активных Ni-50%Al-5% ФМо сплавов-катализаторов повышаются при этом в среднем в 1,3-1,5 раза. Это свидетельствует тому, что скорость циркуляции

водорода оказывает благоприятное влияние на относительно менее активные виды катализаторов. Видимо, увеличение скорости барботажа водорода уменьшает толщину диффузионного слоя, способствуя тем самым протеканию реакции вблизи кинетической области.

Одним из основных технологических параметров каталитической реакции является давление водорода, увеличение которого повышает концентрацию водорода в растворе и на поверхности катализатора, что, в свою очередь, влияет как на адсорбцию реагентов, так и на механизм процесса. Повышение давления водорода в интервале 2-6 МПа вызывает увеличение контактных нагрузок малоактивных контактов в 4,5-4,6, а высокоактивных многокомпонентных - в 1,26-1,37 раза. Установлено, что линейная зависимость между этими величинами сохраняется в диапазоне 0,5-5,0 МПа, а при более высоких давлениях зависимость нарушается. При повышении давления водорода в системе, скорость его воспроизводства на поверхности катализатора увеличивается и это способствует возрастанию скорости реакции и выходу циклогексана. В изученном интервале порядок реакции по водороду изменяется до нулевого. Для Ni-Al-ФМо катализатора стопроцентное превращение достигается уже при 5 МПа, для промышленного катализатора при 10 МПа.

Как показывают результаты исследования, модифицирующие добавки, наряду с активностью значительно увеличивают и стабильность катализаторов. Выявлено, что наибольшей стабильностью обладают многокомпонентные сплавы с добавками ферросплавов.

В таблице 10 приведены результаты непрерывного гидрирования бензола на стационарных сплавных катализаторах. Из анализа таблицы 10 видно, что

Таблица 10

Результаты непрерывного гидрирования бензола в проточной установке колонного типа.

Катализатор	t, °C	Состав катализата		W ч ⁻¹	Относит. продолжительность процесса, час
		Циклогексан	Бензол		
Ni-Al	90-100	78-85	15-22	0,12-0,21	210
	110-120	81-92	8-19	0,26-0,28	
	130-140	87-98	-13	0,31-0,35	
Ni-Al-ФMn	110-120	94-98	2-6	0,50-0,64	254
	90-100	94-97	3-6	0,42-0,63	
	110-120	96-99,8	0-4	0,53-0,70	410
	130-140	98-99,8	0-2	0,69-0,87	
Ni-Al-ФMnMo	90-100	95-98	2-5	0,47-0,72	420
	130-140	97-99	1-3	0,48-0,71	
Ni-Al-ФMo	90-100	96-98	4-2	0,48-0,7	
	110-120	99-99,8	1-0,1	0,65-0,82	
	130-140	99,5-99,8	0,5-0,1	0,94-1,2	
Ni-Ti пром	90-100	84-96	10-16	0,40-0,44	
	40-120	84-95	5-16	0,47-0,50	
	130-140	98-99,8	0-10	0,50-0,60	

процесс гидрирования бензола на стационарном катализаторе осуществляется селективно до циклогексана, выход которого достигает 96-99,8%. Кроме того активность и стабильность разработанных катализаторов в 1,2-2,0 раза превышают величины соответствующие для промышленного никель-алюминий-титанового катализатора.

Таким образом, проведено системное исследование активности стационарных катализаторов с добавками ферросплавов в реакции непрерывного каталитического гидрирования бензола при широком варьировании параметров технологического процесса

Разработанные способы получения циклогексана, метилциклогексана и циклогексанкарбоновой кислоты на модифицированных алюмоникелевых и палладиевых катализаторах прошли опытные испытания в лаборатории научно-исследовательского института химической технологии и промышленной экологии при МКТУ им. Х.Ясави, в лаборатории научно-производственного объединения «АНА-ЖЕР». В опытном цехе АО «Шымкентмай» и на ТОО «Оргсинтез СБН» проведены опытно-промышленные испытания.

Таким образом, на основе лабораторных и опытно-промышленных исследований для проектирования промышленной установки получения циклогексана рекомендуем следующие исходные данные: катализатор алюмоникелевый модифицированный ферромolibденом, состава 50% -Al, 47%- Ni и 3 % ФМо ; температура процесса - 120-140 °С ; давления водорода - 2,0-4,0 атм.; степень конверсии бензола в циклогексан – 95-99 %.

На основе результатов научно-практических исследований и исходных данных мы предлагаем технологическую схему на проектирования промышленной установки получения циклогексана (рис.11) .

Технологическая схема имеет следующие узлы: подготовка катализатора-сплава к процессу, т.е. выщелачивание 20 %- ным раствором едкого натра; нагнетание водорода; подогрев бензола и водорода; реакционный узел - гидрирование бензола; сепарация водорода; сепарация циклогексана и узел утилизации отходов производства.

Свежий и очищенный водород нагнетается компрессором (14) и очищается от капель масла в маслоотделителе (3), далее поступает в ресивер (4), куда подается еще циркуляционный водород пройдя маслоотделитель(6). Водород нагретый в теплообменнике (7) поступает в сатуратор-испаритель(8) сюда же подается жидкий очищенный бензол, где реакционная смесь нагревается до 120-125°С и избыток водорода должен быть 8-10 раз больше, чем для стехиометрического объема. Катализатор активируется в аппарате с интенсивным перемешиванием (18) 10 % - ным раствором едкого натра, после отмывания, катализатор загружают в середину трубчатого реактора гидрирования бензола. Гидрирование бензола протекает при температуре 120-140°С и давлении водорода 2,0-4,0 МПа. Выход циклогексана составляет 95-98 %. Далее продукты реакции, пройдя теплообменник (7) и холодильник (12) поступает в сепаратор высокого давления (13), где отделяется не прореагировавший водород и идет на циркуляцию. Сырой циклогексан поступает в сепаратор низкого давления(16), где очищается от топливных газов

и собирается в емкости готового продукта (17). Топливные газы содержащие: 0,037% циклогексана, следы бензола и СО утилизируются методом глубокого окисления до санитарных норм и выбрасываются в атмосферу.

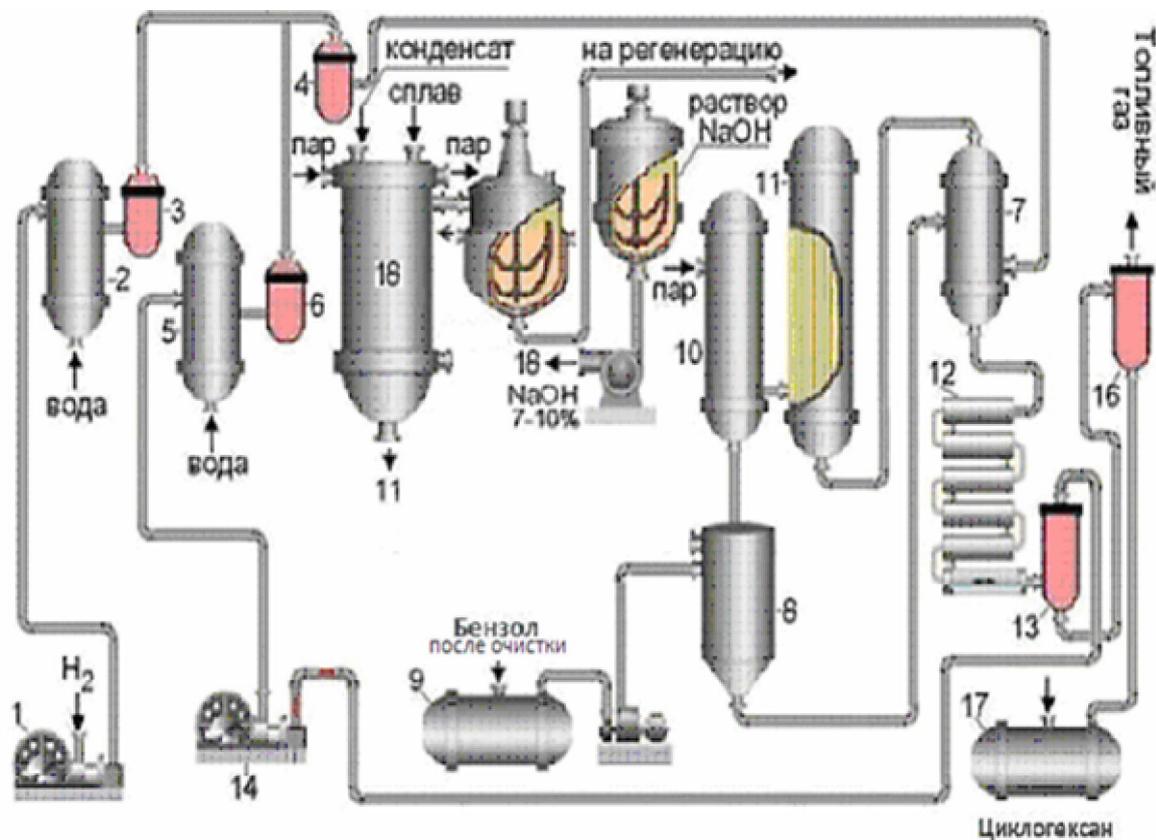


Рис.11. Принципиальная технологическая схема получения циклогексана.

Отработанный катализатор в количестве 5.4 кг на 1 тонну циклогексана отправляется на аффианаж, т.е. на переработку для извлечения драг. металлов. Кубовая жидкость колонны, так называемая, «гептановая фракция», выводится на сжигание (содержание н-гексана - 0,002 %, метилциклогексана - 0,003 %; циклогексана - 0,015%; метилциклопентана - 0,010%).

Преимущество предлагаемой технологической схемы заключается в том, что процесс гидрирования бензола осуществляется в одну ступень и максимальный выход циклогексана достигается за счет замены промышленного никель-титанового на модифицированный ферромолибденом алюмо-никелевый катализатор.

Технико-экономическая эффективность от внедрения предложенной нами усовершенствованной технологии производства циклогексана прежде всего обуславливается применением доступного и значительно дешевого высокоэффективного модифицированного ферросплавом никелевого катализатора, обладающего более высокой активностью, селективностью, стабильностью, продолжительностью межрегенерационного цикла и сроком

службы, взамен промышленного дефицитного дорогостоящего никель-титанового катализатора марки - NiPS2в.

Расчет ожидаемого экономического эффекта от использования промотированного ферросплавом катализатора Al-Ni-ФМо, на производстве циклогексана выполнен при мощности установки, применяемый на производстве циклогексана 65000 тонн в год и составляет более 700 тыс. долларов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые синтезированы серии новых образцов модифицированных сплавных алюмо-никелевых катализаторов, а также нанесенного – палладиевого катализатора для процессов гидрирования ароматических углеводородов. Исследованы их химический, фазовый и гранулометрический составы, пористая структура, адсорбционная, десорбционные способности по водороду, а также процессы гидрирования бензола, толуола и бензойной кислоты в их присутствии.
2. Проведено комплексное исследование физико-химических характеристик разработанных промотированных ферросплавами катализаторов. Установлены кинетические закономерности процесса гидрирования на модифицированных Ni, Pd -катализаторах в зависимости от концентрации реагентов в растворе, температуры и давления водорода, установлены оптимальные условия осуществления технологического процесса синтеза циклогексана, метилциклогексана и циклогексанкарбоновой кислоты.
3. Изучено промотирующее действия ферросплавов (ФМо, ФСК, ФМп, ФСХ, ФМпМо и ФТi), на физико-химические и адсорбционные свойства сплавных алюмо-никелевых катализаторов, промотирующее действие металлов переходной группы (Mo, Cr, Ni) на свойства палладиевых катализаторов, а также на каталитические свойства их в реакции жидкофазного гидрирования бензола, толуола и бензойной кислоты. Предложены принципы подбора катализаторов и модифицирующих добавок.
4. Выявлено, что модифицирующие добавки диспергируют кристаллы скелетного никеля, увеличивают удельную поверхность, долю микропор, объем пор и эффективный их радиус, а также сорбционную способность алюмо-никелевых катализаторов относительно слабоадсорбированных на их поверхности форм водорода, что способствует повышению каталитической активности модифицированных указанными ферросплавами скелетных катализаторов.
5. Установлены кинетические закономерности процессов гидрирования бензола, толуола и бензойной кислоты на образцах промотированных катализаторов. Экспериментально определено, что на разработанных промотированных сплавных катализаторов повышается скорость реакции селективного гидрирования бензола, толуола и бензойной кислоты в

1,0÷1,6 раза, чем без модифицирующих добавок. Выявлены оптимальные составы модифицированных сплавных и соосажденных катализаторов, условия их приготовления, активации и проведения гидрогенизационных процессов в их присутствии.

6. Результаты проведенных теоретических и практических исследований по разработке технологий и методов синтеза промотированных ферросплавами никелевых и палладиевых катализаторов апробированы в укрупнено-лабораторных и полупромышленных условиях. На основе полупромышленных испытаний установлено, что срок службы, разработанных промотированных ферросплавами, катализаторов увеличивается в два раза.
7. Предложены усовершенствованные технологии получения циклогексана, метилциклогексана и циклогексанкарбоновой кислоты в присутствии разработанных промотированных ферросплавами никелевых и палладиевых катализаторов.
8. Разработанные способы получения циклогексана, метилциклогексана и циклогексанкарбоновой кислоты путем гидрирования бензола, толуола и бензойной кислоты на модифицированных алюмоникелевых и палладиевых катализаторах прошли укрупнено-лабораторные и полупромышленные испытания.
9. Проведено технико-экономическое обоснование разработанной усовершенствованной технологии получения циклогексана. Выполнен расчет ожидаемого экономического эффекта от использования промотированного ферросплавом катализатора Al-Ni-ФМо на производстве циклогексана. Ожидаемый экономический эффект за счет замены промышленного катализатора только на производстве циклогексана составляет более 700 тыс. долларов США.
10. Разработаны и утверждены необходимые нормативно-технические документы на производства циклогексана и метилциклогексана в присутствии промотированных, селективных, стабильных и с большим сроком службы никель-алюминиевых катализаторов.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

1. Статьи, опубликованные в журналах

1. Кедельбаев Б.Ш., Турабджанов С.М., Куатбеков А.М., Рахманбердиев Г.Р., Ташкараев Р.А. Промотированные катализаторы жидкофазной гидрогенизации моносахаридов и ароматических соединений. -Ташкент, 2011. 278 С.
2. Турабджанов С.М., Ташкараев Р.А. Промотированные катализаторы в технологии жидкофазного органического синтеза.// Химия и химическая технология. - Ташкент, 2011. - № 3. –С. 14-23.
3. Дадаходжаев А.Т., Ташкараев Р.А. Исследование совместного глубокого окисления толуола и бензола низких концентраций. // Узбекский химический журнал. – Ташкент, 1988. -№ 2 –С. 46-50.
4. Ташкараев Р.А., Кедельбаев Б.Ш., Турабджанов С.М. Нурманов С.Э.

- Гидрирование бензола до циклогексана на никелевых промотированных катализаторах// Вестник НУУз –Ташкент,2010. –№ 6.-С.193-196.
5. Ташкараев Р.А, Кедельбаев Б.Ш., Турабджанов С.М., Туртабаев С.К. Оптимизация процесса гидрирования бензола на сплавных катализаторах // Вестник МКТУ им. А.Яссави – Туркестан, 2010. -№ 6. -С.91-94.
 6. Кедельбаев Б.Ш., Ташкараев Р.А.Макрокинетика процесса гидрирования бензола в трубчатых реакторах // Вестник КарГУ, серия ХИМИЯ - Караганда, 2010. -№ 4. –С.73-76.
 7. Ташкараев Р.А, Кедельбаев Б.Ш.,ХайдаровМ.Х., Кабылбекова А.Т. Исследование процесса получения циклогексанкарбоновой кислоты каталитическим гидрированием бензойной кислоты в жидкой фазе.// Научный вестник Южного региона.- Шымкент, 2010.- № 11.-С.- 3-8
 8. Ташкараев Р. Кедельбаев Б.Ш. Исследование гетерогенных катализаторов гидрирование ароматических углеводородов.// Известия НАН РК. Серия Химическая.-Алматы, 2010.- № 4. – С. 3-8.
 9. Ташкараев Р.А, Кедельбаев Б.Ш., Турабджанов С.М., Рахманбердиев Г.Р. Математическое планирование процесса гидрирования толуола до метилциклогексана.// Химия и химическая технология. - Ташкент, 2010, - № 4, –С. 14-17.
 10. Tashkaratv R.A., Kedelbaev B.SH., Turabzhanov S.M. Hydrogenation of benzene to cyclohexane on nickel promoted catalyst.// Ассоциация университетов прикаспийских государств. Наука и технология. Международный сборник научных трудов. – Атырау, 2010.-№ 4. –С. 114-119
 11. Ташкараев Р.А, Кедельбаев Б.Ш., Гидрирование бензола на гетерогенных модифицированных катализаторах.// Вестник АИНГ.-Атырау, 2010.-№ 4(23). С. 114-117.
 12. Ташкараев Р.А, Кедельбаев Б.Ш., Турабджанов С.М. Разработка технологии получения сплавных никелевых катализаторов для гидрирования бензола.//Вестник ТГТУ- Ташкент, 2010.-№ 3.- С .142-147.
 13. Ташкараев Р.А Исследование уравнений процесса гидрирования бензола в трубчатых реакторах. //Исследования по интегро-дифференциальным уравнениям. – Бишкек : Билим, 2010.- вып.42. -С.164-167.
 14. Ташкараев Р.А., Кедельбаев Б.Ш. Математическая модель процесса гидрирования толуола на сплавных катализаторах.// Исследования по интегро-дифференциальным уравнениям. – Бишкек: Билим, 2010.- вып.42. - С.159—163.
 15. Ташкараев Р.А., Кедельбаев Б.Ш., Турабджанов С.М. Гидрирование толуола до метилциклогексана на ферросплавных катализаторах.// Доклады Академии наук РУз.-Ташкент, 2011. -№ 1. – С. 62-65.
 16. Ташкараев Р.А., Турабджанов С.М., Кедельбаев Б.Ш. Ферросплавные никелевые катализаторы для синтеза циклогексана.// Вестник МКТУ им. А.Яссави – Туркестан, 2011. -№ 2. С. 49-51.
 17. Ташкараев Р.А. Исследование механизма реакции гидрирования бензола до циклогексана на модифицированных никелевых катализаторах.//

- Вестник КарГУ серия ХИМИЯ – Караганда, 2011. - № 1. –С 14-17.
18. Кедельбаев Б.Ш., Танашев С.Т., Искендиоров Б.Ж., Ташкараев Р.А. Гидрооблагораживания масляных фракции кумкольской нефти для производства базовых масел. //Вестник ТГТУ.-Ташкент, 2011 -№1.-С.140-144.
 19. Ташкараев Р.А. Гидрирование бензола на гетерогенных модифицированных катализаторах.// Вестник МКТУ им. А.Яссави – Туркестан. – 2011. -№ 1. С. 201-204.
 20. Ташкараев Р.А., Турабджанов С.М., Кедельбаев Б.Ш. Каталитическое гидрирование бензола до циклогексана на модифицированных никелевых катализаторах.// Узбекский хим. журнал. –Ташкент, 2011. -№ 1 –С.24-28
 21. R.A.Tashkaraev, V.Sh.Kedelbaev, C. K. Turtabaev, N.K. Satybaldiyeva Hydrogenation of toluene to methylcyclohexane with use of catalysts containing ferroalloys . // Германия, 2011. -№ - С.
 22. Кедельбаев Б.Ш., Сатаева Ж.И., Ташкараев Р.А. Исследование многокомпонентных никелевых катализаторов в процессе синтеза сорбита. //Вестник АИУ Шымкент,2011. -№ 3. -С. 34-37.
 23. Сатаева Ж.И., Тортбаева Д.Р. , Ташкараев Р.А. , Туртабаев С.К. Многокомпонентные ферросплавные катализаторы в технологии получения сорбита. // Вестник МКТУ им. А.Яссави – Туркестан, 2011. -№ 1. -С. 172-175.
 24. Tashkaraev R.A., Kedelbaev V.Sh., Satayeva Zh.I., Tukibayeva A.Promoted aluminum-nikel cakalysts in the technologies of liquid phase of organic synthesis // Oriental Journal of Chemistry (Восточный Журнал «Химия») Индия , -2011.-№ 6 -С.
 25. Сатаева Ж.И.,Кедельбаев Б.Ш.,Ташкараев Р,а.,Тортбаева Д.Р. Исследование реакции гидрогенолиза глюкозы на многокомпонентных ферросплавных катализаторах.// Наука и образование Южного Казахстана.- Шымкент, 2011. -№ 2, -С. 100-103.

2. Авторские свидетельства и патенты на изобретение

26. Ташкараев Р.А., Марченко Г.С., Макаренко В.А., Дадаходжаев А.Т и др. Термокаталитический реактор. Ав.св.СССР № 1481983 от 22 января 1989г.
27. Турабджанов С.М., Ташкараев Р.А. Кедельбаев Б.Ш. и др. Катализатор для получения циклогексана и метилциклогексана. Заявка № IAP 20110124 от 01.04.2011 г. на получения патента Республики Узбекистан. 2011
28. Туртабаев С.К., Ташкараев Р.А. Кедельбаев Б.Ш. Катализатор для получения циклогексана. Заявка № 009736 от 08.04.2011 года на получения Инновационного патента РК.2011.
29. Кедельбаев Б.Ш., Туртабаев С.К., Ташкараев Р.А., Сатаева Ж.И., Тортбаева Д.Р. Катализатор для гидрирования моносахаридов. . Заявка № 017678 от 27.06.2011 года на получения Инновационного патента РК.2011.
30. Туртабаев С.К., Кедельбаев Б.Ш., Ташкараев Р.А., Сатаева Ж.И.,

Тортбаева Д.Р. Катализатор для гидрогенолиза моносахаридов.
Заявка № 017677 от 27.06.2011 года на получения Инновационного патента РК.2011.

3. Статьи, опубликованные в сборниках научных трудов, тезисов, депонированных работ

31. Чамантаев К.К., Дадаходжаев А.Т., Ташкараев Р.А. Термокаталитический реактор. // Мат. Межреспуб.науч.-техн конф. -Ташкент, 1993. –С. 262.
32. Ташкараев Р.А. Влияние модификаторов на активность палладиевого катализатора при гидрировании бензойной кислоты. . // Тр. межд. научно-практ. конф. «Процессы, машины и аппараты промышленной технологии». -Шымкент, 2006. - С 227-230.
33. Ташкараев Р.А. Гидрирование бензола на скелетных никелевых катализаторах промотированных ферротитаном. // Тр. межд.научно-практ.конф. «Межэтнические взаимоотношения – гарантия развития Евразийских идей». – Шымкент. – 2007. – С 159 -162.
34. Ташкараев Р.А, Кедельбаев Б.Ш., Исследование влияния ферросплавов на адсорбционные свойства никелевых катализаторов// Тр. межд.научно-практ. конф. «М Ауэзов гений нового времени ». -Шымкент, 2007.- С.134-135.
35. Ташкараев Р.А, Кедельбаев Б.Ш., Куатбеков А.М. Технология получения жидкофазного катализатора для гидрирования бензола. // Тр. межд.научно-практ.конф. « Ауэзовские чтения –7: М.Ауэзов и актуальные проблемы казаховедения» – Шымкент – 2008. - С.255-257
36. Ташкараев Р.А, Кедельбаев Б.Ш.,Турабджанов С.М. Каталитическое гидрирование бензола в жидкой фазе с использованием ферросплавов. // Тр. межд.научно-практ.конф. « Ауэзовские чтения –8: Научные достижения – основа культурного и экономического развития цивилизации» 6 том. – Шымкент. – 2009. – С. 408-410.
37. Ташкараев Р.А, Кедельбаев Б.Ш., Куатбеков А.М. Гетерогенные многокомпонентные катализаторы для гидрирования бензола и толуола. // Тр. межд.научно-практ.конф « Ауэзовские чтения –8: Научные достижения – основа культурного и экономического развития цивилизации» 6 том. – Шымкент. – 2009. – С. 411-413.
38. Ташкараев Р.А, Кедельбаев Б.Ш., Сатыбалдиева Н.К., Абдиев Т.Н. Синтез циклогексана на модифицированных никелевых катализаторах. // Мат. VII-Межд.научно-практ. Конф. «Наука и современность – 2010., часть 2 – Новосибирск - 2010.- С164-167.
39. Ташкараев Р.А, Кедельбаев Б.Ш., Кудасова Д.Е., Мурзаев С.В. Гидрирование толуола до метилциклогексана на ферросплавных никелевых катализаторах // Тр. межд.научно-практ.конф.» Ауэзовские чтения – 9» 6 том. – Шымкент. – 2010. – С. 227-228.
40. Ташкараев Р.А, Кедельбаев Б.Ш.,Орманова А.Б. Никелевые катализаторы для гидрирования бензола // Тр. межд.научно-практ.конф. « Ауэзовские чтения – 9» 6 том. – Шымкент. – 2010. – С. 229-231.

41. Ташкараев Р.А, Кедельбаев Б.Ш., Кабылбекова А.Т. Каталитическое гидрирование бензойной кислоты.// Ж.В мире открытий. Мат.Ш-Всероссийской науч.конф. – Красноярск. – 2010. – С. 201-203.
42. Ташкараев Р.А, Турабджанов С.М. Гетерогенные никелевые катализаторы. //Сборник науч.трудов. Часть 1, Межд.научно-практ.конф. – Ташкент, 2010. –С. 93-96 .
43. Ташкараев Р.А., Кедельбаев Б.Ш., Хайдаров М.Х., Кабылбекова А.Т. Гидрирование бензойной кислоты до циклогексанкарбоновой кислоты в жидкой фазе.// Мат. Регионал. Науч.метод.конф. «Задачи обучения и системы кредитной технологии в подготовке кадров новой формации» – Шымкент 2010.–С.223-225.
44. Ташкараев Р.А. Модифицированные рениевые катализаторы гидрирования толуола до метилциклогексена. // Мат. Регионал. Науч.метод.конф. «Задачи обучения и системы кредитной технологии в подготовке кадров новой формации» –Шымкент 2010. – С. 225-226.
45. Ташкараев Р.А., Кедельбаев Б.Ш., Кочкаров Г.А., Хайдаров М.Х. Получение циклогексана на модифицированных никелевых катализаторах. //Мат. Регионал. «Задачи обучения и системы кредитной технологии в подготовке кадров новой формации» –Шымкент 2010. – С. 227-228.
46. Ташкараев Р.А., Кедельбаев Б.Ш., Джанадилова С.Х., Хайдаров М.Х. Изучение процесса синтеза циклогексана на никелевых катализаторах. //Мат. Регионал. Науч.метод.конф. «Задачи обучения и системы кредитной технологии в подготовке кадров новой формации» –Шымкент 2010. – С. 229-230
47. Ташкараев Р.А., Кедельбаев Б.Ш., Туйгинбаева Ж.К., Хайдаров М.Х. Модифицированные никелевые катализаторы гидрирования ароматических углеводородов. //Мат. Регионал. Науч.метод.конф. «Задачи обучения и системы кредитной технологии в подготовке кадров новой формации»-Шымкент 2010. – С. 233-234.
48. 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
49. Ташкараев Р.А., Кедельбаев Б.Ш., Абдиев Т.Н. Получение циклогексана с использованием катализаторов содержащих ферросплавы. // Межд.научно-практ. Конф. – Томск – 2011.- С. 384-386
50. Ташкараев Р.А.Получение циклогексанкарбоновой кислоты каталитическим гидрированием бензойной кислоты в жидкой фазе. //Мат.межд.науч.техн.конф. – «Молодежь и наука: реальность и будущее» 4 том. – Невынномыск, -2010, -С.200-201.
51. Турабджанов 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, Том 4. - С. 257.

РЕЗЮМЕ

диссертации Ташкараева Р.А. на тему: «Промотированные катализаторы в технологии жидкофазного синтеза циклогексана, метилциклогексана и циклогексанкарбоновой кислоты» на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.17.04 – Технология органических веществ

Ключевые слова; промотированные катализаторы, циклогексан, метилциклогексан, циклогексанкарбоновая кислота, бензол, толуол, бензойная кислота, сплавы, ферросплавы, жидкая фаза, ферромolibден, гидрирование, модифицирование, автоклав, внедрение в производство.

Объект исследования: скелетные алюмо–никелевые катализаторы с модифицирующими добавками ферросплавов для гидрирования бензола и толуола. Модификаторы для нанесенных палладиевых катализаторов гидрирования бензойной кислоты.

Цель работы: научное обоснование и разработка методов синтеза модифицированных никелевых и палладиевых катализаторов и технологии гидрирования бензола, толуола и бензойной кислоты путем разработки и внедрения в производство новых модифицированных гетерогенных катализаторов, обладающих высокими активностью, селективностью, стабильностью, производительностью и сроком службы.

Методы исследования: рентгенографический анализ, рентгеноспектральный микроанализ, тепловая десорбция аргона, электронная микроскопия, термодесорбционный анализ, газо-жидкостная хроматография, объемно-десорбционная установка, кинетические.

Полученные результаты и их новизна: научная новизна диссертации заключается в разработке научно-технических основ эффективных технологий получения циклогексана, метилциклогексана и циклогексан-карбоновой кислоты, систематическом исследовании процессов синтеза, определении физико-химических характеристик промотированных ферросплавами никелевых, переходными металлами палладиевых катализаторов. Получены новые теоретические и экспериментальные данные о взаимосвязи между каталитическими и адсорбционными свойствами, химическим, фазовым и гранулометрическим составами, пористой структурой модифицированных алюмо-никелевых и палладиевых катализаторов. Определены оптимальные технологические условия процесса получения циклогексана, метилциклогексана и циклогексан-карбоновой кислоты. Полученные данные исследований могут служить в качестве научных и технологических основ направленного синтеза гетерогенных катализаторов гидрирования бензола, толуола и бензойной кислоты в жидкой фазе.

Практическая значимость: разработаны высокоактивные сплавные алюмо-никелевые и палладиевые катализаторы с добавками в качестве модификаторов, технологии их приготовления и активации. Определены оптимальные условия осуществления процесса жидкофазного

гидрирования бензола, толуола и бензойной кислоты, которые испытаны на укрупненных (пилотных) установках и рекомендованы к внедрению в производство. Разработаны и утверждены технологическая схема и технологический регламент на производства циклогексана, а также технические условия на алюмо-никелевый сплав для катализатора гидрирования бензола и толуола.

Степень внедрения и экономическая эффективность: Разработанные нами способы получения циклогексана, метилциклогексана и циклогексанкарбоновой кислоты на модифицированных ферросплавами алюмоникелевых и палладиевых катализаторах прошли опытные испытания в лаборатории научно-исследовательского института химической технологии и промышленной экологии и в лаборатории при НПО «АНА-ЖЕР», в опытном цехе АО «Шымкентмай» и на ТОО «Оргсинтез СБН» проведены опытно-промышленные испытания разработанных промотированных ферросплавами алюмо-никелевые катализаторы. Ожидаемый экономический эффект за счет замены промышленного катализатора только на производстве циклогексана мощностью 65 тыс. тонн в год, составляет более 700 тыс. долларов.

Область применения: деароматизация легких фракции нефти; производства капролактама, адипиновой кислоты и гексаметилендиамина; производства синтетических волокон, а также различных смол.

Техника фанлари доктори илмий даражасига талабгор Р.А.Ташкараевнинг 05.17.04 – Органик моддалар технологияси ихтисослиги буйича «Циклогексан, метилциклогексан ва циклогексанкарбон кислотасини суюқ фазада синтез қилиш технологиясида промоторланган катализаторлар» мавзусидаги диссертациясининг

РЕЗЮМЕСИ

Таянч сузлар: промоторланган катализаторлар, циклогексан, метилциклогексан, циклогексанкарбон кислотаси, бензол, толуол, бензой кислотаси, қотишмалар, ферроқотишмалар, суюқ фаза, ферромолибден, гидрогенлаш, модифицирлаш, автоклав, ишлаб чиқаришга тадбиқ этиш.

Тадқиқот объектлари: бензол ва толуолни гидрогенлаш учун скелетсимон ва ферроқотишмалар билан тулдирилган никель-алюминий катализаторлари. Бензой кислотасини гидрогенлашда қулланиладиган палладийли катализаторлар учун модификаторлар.

Ишнинг мақсади: никелли ва палладийли модифицирланган катализаторларни синтез қилиш методларини ишлаб чиқиш ва уларни илмий асослаш. Бензол, толуол ва бензой кислоталарини гидрогенлаш технологиясини яратиш ва бунга юкори активликка, селективликка, баркарорликка, самарадорликка ва хизмат этиш муддатига эга булган гетероген катализаторларни яратиш ва ишлаб чиқаришга тадбиқ этиш оркали эришиш .

Тадқиқот методлари: рентгенографик анализ, рентгеноспектрал микроанализ, аргоннинг иссиқлик десорбцияси, электрон микроскопияси, термодесорбцияли анализ, газ-суюқлик хроматографияси, хажмий-десорбция қурилма, кинетика буйича.

Олинган натижалар ва уларнинг янгилиги: Диссертациянинг илмий янгилиги циклогексан, метилциклогексан ва циклогексанкарбон кислотасини олишнинг энг авзал технологияларини яратишнинг илмий-техниковий асосларини ишлаб чиқишда, синтез жараёнини систематик урганиш ва ферроқотишмалар билан никелли, оралик группа металлари билан палладийли промоторланган катализаторларнинг физиковий-кимёвий хусусиятларини аниқлашдан иборат. Модифицирланган алюминий-никелли ва палладийли катализаторларнинг говвокли структуралари, кимёвий, фазовий ва гранулометриқ таркиблари орасидаги, адсорбцион ва каталитик хусусиятлари орасидаги боғлиқликлар буйича янги назарий ва экспериментал натижалар олинди. Циклогексан, метилциклогексан ва циклогексанкарбон кислотасини олиш жараёнининг оптимал технологик шароитлари аниқланди. Олинган илмий тадқиқот натижалари бензол, толуол ва бензой кислоталарини суюқ фазада гидрогенлаш учун тайёрланадиган гетероген ва муайян катализаторларни синтез қилишда илмий ва технологик асос сифатида қулланилиши мумкин.

Амалий ахамияти: Юкори активликка эга, модификатор сифатида қушимчалар қушилган, қотишмали алюминий-никелли ва палладийли янги катализаторлар яратилди ва уларни олиш, активлантириш технологиялари ишлаб чиқилди. Бензол, толуол ва бензой кислотасини суюқ фазада

гидрогенлаш жарёнларини амалга ошириш оптимал шароитлари аникланди ва улкайтирилган (пилот) курилмаларда синовдан утказилди, ҳамда ишлаб чикаришда тадбик этиш тавсия килинди. Циклогексанни ишлаб чикариш учун технологик схема ва технологик реглаент ишлаб чикилди ва тасдикланди, шу каторда бензол ва толуолни гидрогенлаш катализаторлари учун котишмага техник шароитлар ишлаб чикилди.

Тадбик этиш даражаси ва иктисодий самадорлиги: Ишлаб чикилган, феррокотишмалар билан модифицирланган алюминий-никель катализаторлар ва уларнинг иштирокида циклогексанни олиш услуги Кимёвий технология ва саноат экологияси илмий тадкикот институт лабораториясида, «Анна-жер» илмий –саноат бирлашмасида тажриба синовидан ҳамда «Шымкентмай» акционерлик жамоасининг тажриба цехида ва «Оргсинтез СБН» битум заводида саноат –тажриба куламида синовдан утди. Куввати йилига 65 минг тонна циклогексан булган ишлаб чикаришдаги саноат катализаторини алмаштириш эвазига булган ва кутилаётган иктисодий самарадорлик 700 минг долларни ташкил этади.

Кулланиш (фойдаланиш) сохаси: нефтьнинг енгил фракция махсулотларини ароматик бирикмалардан тозалашда, капролактама, адипин кислотасини ва гексаметилендиамин ишлаб чикаришда, синтетик толалар ва турли смолалар олишда.

RESUME

of dissertation of Tashkaraev R.A. on the theme: "Promoted catalysts in the technology of liquid-phase synthesis of cyclohexane, methylcyclohexane and cyclohexanecarboxylic acid" on the competition of a scientific degree of the doctor of technical sciences on the specialty 05.17.04- Technology of organic substances

Key words: promoted catalysts, cyclohexane, methylcyclohexane, cyclohexanecarboxylic acid, benzene, toluene, benzoic acid, alloys, ferro-alloys, liquid phase, ferro-molybdenum, hydrogenation, modification, autoclave, introduction into production.

Object of research: the skeletal aluminium-nickel catalysts with modifying additives of ferroalloys for the hydrogenation of benzene and toluene. Modifiers for the wounds of palladium catalysts for hydrogenation of benzoic acid.

The purpose of the work: scientific substantiation and development of methods of synthesis of modified nickel and palladium catalysts and technology of hydrogenation of benzene, toluene and benzoic acid by means of development and applying in production of new and modified heterogeneous catalyst of high activity, selectivity, stability, productivity and tenure of employment.

Research methods: x-ray analysis, x-ray microanalysis, thermal desorption of argon, electronic microscopy, thermal desorption analysis, gas-liquid chromatography, volume-desorption setting, kinetic.

The obtained results and their novelty: the scientific novelty of the thesis is to develop a scientific and technical basis of effective technologies for production of cyclohexane, methylcyclohexane and cyclohexanecarboxylic acid, systematic research of processes of synthesis, determining the physico-chemical characteristics of promoted ferroalloys nickel, transitional metals of palladic catalysts. Obtained new theoretical and experimental information on the relationship between catalytic and adsorption properties, chemical, phase and granulometric composition, the porous structure of the modified aluminium-nickel and palladium catalysts. The optimal technological conditions of the process of obtaining cyclohexane, methylcyclohexane and cyclohexanecarboxylic acid are determined. The obtained data of the researches can serve as the scientific and technological bases of directional synthesis of heterogeneous catalysts for hydrogenation of benzene, toluene and benzoic acid in the liquid phase.

The practical value: the high- activity floatable aluminium-nickel and palladium catalysts are developed with additives as modifiers, technology of their preparation and activation. The optimum conditions of realization of the process of liquid-phase hydrogenation of benzene, toluene and benzoic acid are defined, which are tested at the aggregate level (pilot) facilities and have been recommended to applying in manufacture. The technological scheme and technological regulations are developed and approved on the production of cyclohexane, as well as the technical conditions for the aluminium-nickel alloy catalyst for the hydrogenation of benzene and toluene.

Degree of embed and economic efficiency: we've worked out methods of obtaining of cyclohexane by hydrogenation of benzene on modified ferroalloys by aluminium-nickel catalysts have passed tests in the laboratories of the scientific-research institute of chemical technology and industrial ecology and in the laboratory with the SPO "ANA ZHER", in the experienced workshop of propulsion JSC "Shymkentmay" and LLP "Orgsintez ZBB" experimental-industrial trials of the developed promoted ferroalloys of aluminium-nickel catalysts. The expected economic effect due to the replacement of industrial catalyst only on the production of cyclohexane with the capacity of 65 thousand tons per year, makes more than 700 thousand dollars.

Field of application: dearomatizing of light fractions of oil; production of caprolactam, adipic acid and hexamethylenediamine; production of synthetic fibers, and also different resins.