

ЕҢБЕК ҚЫЗЫЛ ТУ ОРДЕНДІ  
«Ә. Б. БЕКТҰРОВ АТЫНДАҒЫ  
ХИМИЯ ҒЫЛЫМДАРЫ ИНСТИТУТЫ»  
АКЦИОНЕРЛІК ҚОҒАМЫ

# ҚАЗАҚСТАННЫҢ ХИМИЯ ЖУРНАЛЫ

---

---

## ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ КАЗАХСТАНА

---

---

### CHEMICAL JOURNAL of KAZAKHSTAN

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО  
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ  
«ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ НАУК  
им. А. Б. БЕКТУРОВА»

**4 (72)**

ОКТАБРЬ – ДЕКАБРЬ 2020 г.  
ИЗДАЕТСЯ С ОКТАБРЯ 2003 ГОДА  
ВЫХОДИТ 4 РАЗА В ГОД

АЛМАТЫ  
2020

*Р. А. ТАШКАРАЕВ, Б. Ш. КЕДЕЛЬБАЕВ, Ж. У. МАХМУДОВ, А. Б. ОРМАНОВА*

Университет Дружбы народов им. акад. А. Куатбекова, Шымкент, Республика Казахстан

## **ПРОМОТИРОВАННЫЕ ФЕРРОСПЛАВАМИ НИКЕЛЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ГИДРИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА**

**Аннотация.** В работе представлена методика и технология модификации ферросплавами сплавных никелевых катализаторов гидрирования бензола. Подробно изучено влияние природы металла катализатора, модифицирующих добавок, размера частиц, технологических параметров. Получены достоверные данные по фазовому, гранулометрическому и химическому составам, пористой структуре, сорбционной способности по водороду, объясняющих активность, селективность и стабильность катализаторов. Предложены принципы научного подбора оптимальных катализаторов, модифицирующих компонентов для селективного гидрирования бензола.

Синтезированные никелевые катализаторы испытаны в процессе гидрирования бензола до циклогексана в жидкой фазе.

**Ключевые слова:** бензол, ферросплавы, катализатор, синтез, гидрогенизация.

Развитие органической химии, нефтехимии и промышленного органического синтеза показало, что одним из самых перспективных методов переработки ароматических соединений является его каталитическое гидрирование. Получаемые при этом продукты пользуются большим спросом в фармацевтической, химической, нефтехимической, медицине и в др. Циклогексан и его производные приобрели широкое применение и в других отраслях промышленности. Циклогексан используется в основном для производства капролактама, адипиновой кислоты и гексаметилендиамина, т.е. как сырье для производства синтетических волокон, а также различных смол. В связи с вышеуказанным, научные работы, направленные на усовершенствование технологий синтеза полупродуктов для производства различных синтетических волокон и смол, являются весьма актуальными [1].

Для Центрально-Азиатского региона практически не проводятся процессы деароматизации легких фракций нефти, в том числе бензина. Причиной тому являются, во-первых, малая производительность и небольшой срок службы используемых промышленных катализаторов, во-вторых, недостаточный ассортимент промышленно важных катализаторов и технологии.

Поэтому, несмотря на возросшую потребность промышленности в продуктах селективного гидрирования ароматических соединений, проблема разработки новых высокоэффективных и модификации существующих катализаторов промышленного назначения до настоящего времени остается нерешенной. Это связано с тем, что в литературе практически отсутствуют данные систематических исследований процесса гидрирования ароматических соединений на многокомпонентных никелевых системах катализаторов в жидкой фазе. В частности, подробно не изучено влияние природы металла

катализатора, модифицирующих добавок, размера частиц, технологических параметров.

Экспериментальные исследования по получению катализаторов, содержащих добавки проводили в высокочастотной плавильной печи марки ОКБ-8020. Полученные катализаторы использовали для гидрирования бензола и физико-химических исследований.

Полученный сплав содержит в своем составе Ni, Al, NiAl, Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>, NiAl<sub>3</sub>. Многие ученые [2-4] считают, что наиболее активными катализаторами являются компонентные соединения NiAl<sub>3</sub> и Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>. Формирование структуры катализатора из Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> протекает через так называемую скелетную стадию, при которой часть скелета распадается с образованием мелких частиц никеля.

Важная роль при получении высококачественного катализатора отводится выбору метода сушки легкоокисляющихся катализаторов и скелетного никеля. Отмывку катализаторов от воды рекомендуется тщательно производить метанолом или другими спиртами алифатического ряда. Кроме того, наилучшим способом сушки катализаторов является процесс удаления воды при низких давлениях и температурах.

Активность скелетных никелевых катализаторов определяется в основном содержанием фазы NiAl<sub>3</sub> в сплавах, следовательно, данная фаза является активной в реакциях гидрогенизации непредельных органических соединений. Для проведения этих реакций в промышленности применяется скелетный никель из Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>, Ni (50%Al) сплава, который состоит в основном из алюмонидов NiAl<sub>3</sub>, Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>. Введение добавок различных металлов в Ni–Al сплавы является наиболее эффективным способом получения высокопроизводительных модифицированных никелевых скелетных катализаторов, обладающих высокой активностью, селективностью и стабильностью в гидрогенизационных процессах [5-8].

Введение модифицирующих добавок в никелевые сплавы формируют новые дополнительные активные центры, в частности, алюминиды, изменяют фазовый состав выщелоченных сплавов, то есть, скелетных катализаторов.

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 ферросиликохрома (далее ФСХ), ферромolibдена (далее ФМо), ферротитана (ФТi) и ферросиликокальция (далее ФСК) на фазовый состав и структуру алюмо-никелевых сплавов и катализаторов. Выбор в качестве модифицирующих компонентов скелетных катализаторов ферросплавов обусловлен их легкой доступностью, дешевизной и содержанием в них легирующих добавок [8], которые в процессе выщелачивания катализаторов переходят в оксиды различных степеней валентности (Mo, Fe). Результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Характеристика алюмо-никелевых сплавов и катализаторов с добавками ферросплавов

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

Из данных таблицы 1 видно, что модифицирующие металлы оказывают существенное влияние на качественный и количественный состав и структуру исходных сплавов и катализаторов. Добавки создают кроме обычных для сплава Ni–Al (50–50) фаз – NiAl<sub>3</sub>, Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> и эвтектики (NiAl<sub>3</sub>+Al) новые фазы – Ф<sub>x</sub> пока еще не расшифрованные

Площади фаз NiAl<sub>3</sub> и Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> колеблются в пределах 45-50 и 33-44% и они уменьшаются с ростом концентрации металлов в сплавах [9]. Катализаторы состоят из скелетного никеля γ–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> и Ф<sub>x</sub>. Модифицирующие добавки не влияют на параметр кристаллической решетки никеля, но значительно размельчают его кристаллы (от 5,4 до 3,2 нм); увеличивают удельную поверхность катализатора до 130,0 м<sup>2</sup>/г.

Таким образом, введение в Ni–50% Al сплав добавок ферросплавов существенно влияет на фазовый состав, структуру и удельную поверхность скелетных никелевых катализаторов.

Результаты анализа химического состава исходных сплавов и катализаторов методом локального рентгеноспектрального анализа на микроанализаторе “Samebaх” фирмы Самеса приведены в таблице 2.

Из таблицы 2 видно, что химический состав сплавов соответствует шихтовому, и наблюдаемые различия находятся в пределах ошибок измерений. Содержание алюминия в модифицированных катализаторах в 2,3–3,2 раза выше, чем в скелетном никеле (50% Al) без добавки. Это связано, по-видимому, с высокой коррозионностойкостью соединения (Ф<sub>x</sub>) неизвестного состава.

Таблица 2 – Результаты рентгеноспектрального микроанализа химического состава исходных сплавов и катализаторов

Состав	Образец	Содержание компонента, % масс.		
		Ni	Al	Me
Ni-Al	шихта	50,0	50,0	–
	сплав	48,7	51,3	–
	катализатор	96,8	3,2	–
Ni-Al-ФСК	шихта	45,0	50,0	5,0
	сплав	43,2	52,0	4,8
	катализатор	83,0	7,5	9,5
Ni-Al-ФСХ	шихта	45,0	50,0	5,0
	сплав	44,15	51,0	4,85
	катализатор	79,9	10,5	9,6
Ni-Al-ФМо	шихта	45,0	50,0	5,0
	сплав	44,15	51,0	4,85
	катализатор	81,02	9,0	9,98

Результаты рентгеноспектрального анализа показывают, что неизвестная фаза Фх в различных катализаторах имеет неодинаковый состав (таблица 3). Только при добавлении ферромолибдена к скелетному никелевому катализатору в составе выщелоченных фаз катализаторов и сплавов обнаруживаются следующие составляющие компоненты – 2-4%, Мо – 5-12%. В случае добавки

Таблица 3 – Результаты рентгеноспектрального микроанализа неизвестной фазы Фх, обнаруженной в модифицированных катализаторах

Состав сплавов		Химический состав		
химический, масс. %	фазовый	отдельных фаз, масс. %	катализаторов, масс. %	выщелоч. фаз, масс. %
Ni – Al – ФМо				
Ni – 45,0 Al – 46,0 Fe – 2,0 Mo – 3,0	(Ni – 0,56 Mo – 0,33 Fe – 0,11) Al <sub>3</sub>	Ni – 43,2 Al – 45,0 Fe – 4,0 Mo – 12	Ni – 88,2 Al – 3,5 Fe – 1,6 Mo – 5	Ni – 78 Al – 3,5 Fe – 2 Mo – 12
Ni – Al – ФСХ				
Ni – 44,3 Al – 45 Fe – 2,5 Cr – 3,5 Si – 1,0	(Ni – 0,51 Сх – 0,25 Fe – 0,17 Si – 0,1) Al <sub>3</sub>	Ni – 41,3 Al – 42,7 Fe – 3,2 Cr – 3,3 Si – 1,4	Ni – 87,2 Al – 3,1 Fe – 1,6 Cr – 2,0 Si – 0,9	Ni – 79 Al – 3,0 Fe – 0,5 Cr – 0,1 Si – –
Ni – Al – ФСК				
Ni – 43,5 Al – 44,2 Fe – 2,5 Ca – 0,8 Si – 0,9	(Ni – 0,45 Ca – 0,1 Fe – 0,15 Si – 0,15) Al <sub>3</sub>	Ni – 40,5 Al – 42,0 Fe – 2,7 Ca – 0 Si – 0	Ni – 86,7 Al – 3,3 Fe – 1,5 Ca – 0 Si – 0	Ni – 76 Al – 3,1 Fe 0,4 Ca – 0 Si – 0

ферросиликокальция к скелетному никелевому катализатору в составе щелоченных фаз катализаторов и сплавов Fe присутствует в количестве 0,4–2,7%, Ca и Si составе фаз катализаторов не обнаружено.

Таким образом, ферросплавсодержащие никелевые катализаторы представляют собой сложную систему, в которой добавки формируют новые центры активации. Как показывают результаты рентгеноспектрального анализа в случае добавки ферромолибдена число таких центров значительно увеличивается за счет включений Fe и Mo, чем и объясняется их высокая каталитическая активность в реакции гидрирования бензола до циклогексана.

Дисперсность катализаторов влияет на активность и селективность катализаторов. Авторами было показано в работах [10], что наибольшей активностью обладают катализаторы из Ni–Al сплавов с наименьшими размерами кристаллов, наибольшим содержанием интерметаллида NiAl<sub>3</sub>, дендритной неоднородностью. Также учеными [11] подтверждено, что основной причиной изменения активности является диспергирование зерен катализаторов и возрастание фактора эффективности, имитирующего химическое промотирование.

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 4. 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. Кроме того, модифицирующие добавки увеличивают также концентрацию частиц с R = 2–4 мкм. Результаты оптической микроскопии показывают, что практически все исследуемые скелетные никелевые катализаторы обогащены на 90–99% частицами с R<sub>макс</sub> = 1–5 мкм.

Таблица 4 – Результаты микроскопического и электронно-микроскопического исследования скелетных никелевых (50%Al) катализаторов с добавками ферросплавов

Катализатор	Распределение частиц % по размерам R, мкм					
	0-2	2-4	4-6	6-8	> 8	T <sub>3</sub>
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

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

Нами изучена пористая структура скелетных никелевых катализаторов с добавками ферросплавов. Изотермы сорбции аргона показывают, что формы гистерезисных петель для большинства модифицированных никелевых катализаторов характеризуются параллельным расположением адсорбционных и десорбционных ветвей в средней области относительных давлений и по классификации де Бура [12] относятся к А-типу, что свидетельствует о преобладании цилиндрических пор. Максимумы порового распределения не выделяются, но можно заметить, что они находятся в близкой области.

В таблице 5 приведены параметры пористой структуры скелетных никелевых (50% Al) катализаторов с добавками ферросплавов.

Таблица 5 – Параметры пористой структуры скелетных никелевых (50% Al) катализаторов с добавками ферросплавов.

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

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

Таким образом, результаты исследования фазового, химического, гранулометрического составов и структуры никелевых сплавов и катализаторов показали, что модифицирующие металлы влияют на соотношение NiAl<sub>3</sub>/Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> в сплавах, дробят кристаллы, увеличивают размеры частиц катализаторов, их удельную поверхность и объем пор больших размеров и одновременно увеличивают долю микро- и супермикропор. Исследуемые ферросплавы практически не растворяются в щелочи и находятся в катализаторе в растворенных состояниях.

Результаты термодесорбционных исследований скелетного никеля показали, что существуют два типа сорбированного водорода, один из которых

десорбируется в области температур 50–130 °С, другой – в интервале 150–200 °С. 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 обезводооживания катализатора. Показано, что в скелетном никеле присутствует поверхностно-адсорбированный и структурный (растворенный) водород [13]. Удаление прочноадсорбированного водорода приводит к дезактивации катализатора.

Хемосорбция водорода на поверхности никеля Ренея изучена авторами различными методами. Показано, что водород с никелем образуют соединения: Ni–H, Ni=H, H<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>.

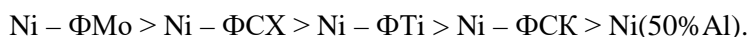
Однако следует отметить, что кинетические и энергетические характеристики различных форм адсорбированного водорода в литературе освещены недостаточно.

В данной работе изучена кинетика десорбции H<sub>2</sub> и скелетных никелевых (50%Al) катализаторов с добавками ферросплавов. Результаты приведены в таблице 6.

Таблица 6 – Термодесорбция H<sub>2</sub> из скелетных алюмо-никелевых катализаторов с добавками ферросплавов

Катализатор	Объем десорбированного H <sub>2</sub> из 1 г катализатора (до 600 °С) см <sup>3</sup> /г	Области выделения					
		I – (0-210 °С)			II – (210-600 °С)		
		К-во H <sub>2</sub> , см <sup>3</sup> /г	T <sub>макс</sub> , °С	E <sub>дес</sub> в пике, кДж/моль	К-во H <sub>2</sub> , см <sup>3</sup> /г	T <sub>макс</sub> , °С	E <sub>дес</sub> 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 видно, что наибольшую емкость по водороду проявляют скелетные ФМо катализаторы, общий объем десорбированного водорода на котором до 600 °С достигает 51,0–55,0 см<sup>3</sup>/г. Остальные катализаторы по понижению сорбционной способности по H<sub>2</sub> располагаются в ряд:





Высокая сорбционная емкость по  $H_2$  исследуемых катализаторов обусловлена тем, что модифицирующие добавки увеличивают относительную концентрацию легко выщелачиваемых фаз  $Ni-Al_3$  эвтектики ( $Ni-Al_3+Al$ ), формируют в сплавах дополнительные трудно выщелачиваемые соединения  $\Phi_x$ , увеличивают удельную поверхность катализаторов, по-видимому, положительное влияние на сорбционные свойства модифицированных никелевых катализаторов.

Таким образом, водород в скелетных никелевых катализаторах может находиться как в молекулярном, так и в растворенном состоянии.

Изучение процесса гидрирования бензола в зависимости от типа катализатора и выявление кинетических зависимостей с установлением оптимальных параметров процесса имеет определенный интерес.

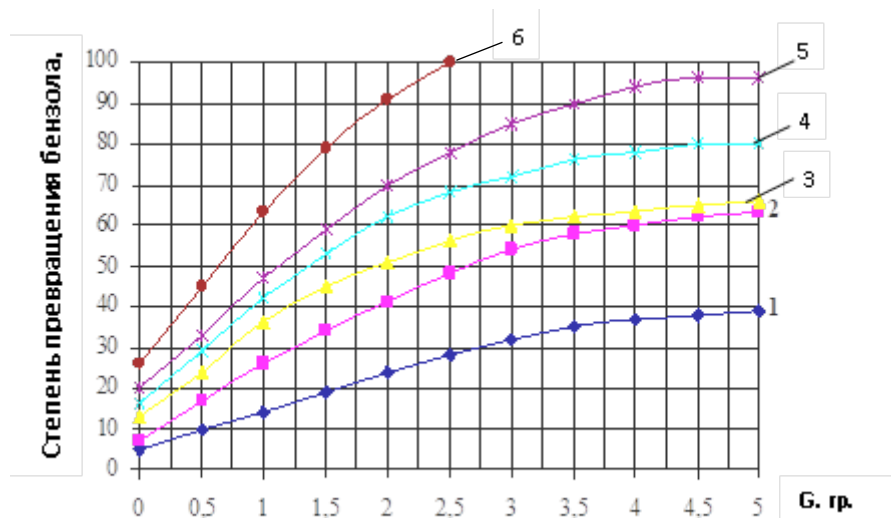


Рисунок 1 – Зависимость степени превращения бензола от количества  $Ni-Al = 50:50$  сплава гетерогенного процесса во времени в мин.

Из приведенных на рисунке 1 данных видно, что с ростом количества сплава от 0,25 до 2,0 г степень превращения бензола в циклогексан возрастает прямолинейно, что свидетельствует о протекании реакции в кинетической области. Аналогичная зависимость сохраняется в основном и для других скелетных никелевых катализаторов, данные которых приведены на рисунке 1.

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 акты реакции на поверхности катализатора, имеющие химическую природу. При этом невозможно рассчитать константы

скорости всех указанных стадий процесса, поэтому предполагают, что общая скорость реакции должна определяться скоростью самой медленной (лимитирующей) из этих стадий.

Как известно [14], гидрирование одного и того же непредельного соединения может протекать по тому или иному механизму, в зависимости от природы катализатора, растворителя и условий проведения реакции. Следует заметить, что кинетика процесса гидрирования бензола в присутствии многокомпонентных скелетных катализаторов не исследована. В связи с этим представляло большой интерес проследить, как влияет одновременное изменение давления водорода и температуры опыта на кинетику и механизм гидрирования бензола на промотированных катализаторах.

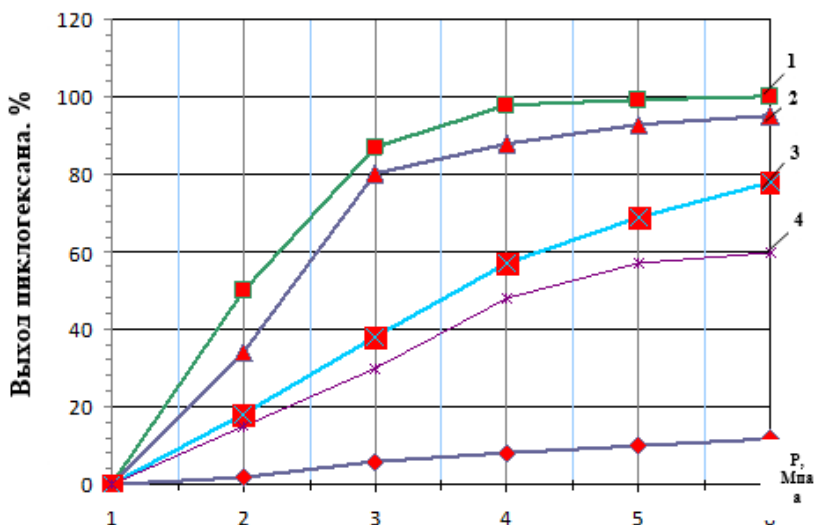


Рисунок 2 – Зависимость выхода циклогексана от давления водорода на скелетных никелевых катализаторах с добавками ферросплавов при 160 °С.  
 1 – Ni:ФМо:Al = 47:3:50; 2 – Ni:ФСК:Al = 45:5:50; 3 – Ni:ФСХ:Al = 45:5:50; 4 – Ni:Al = 50:50

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

Результаты исследований влияния давления водорода на активность вышеуказанных никелевых катализаторов с добавками ферросплавов при 160 °С показаны на рисунке 2.

Анализ данных показывает, что варьирование давления водорода от 2 до 12 МПа оказывают положительное влияние на активность промотированных

никелевых катализаторов. Выявлено, что наибольшую активность по-прежнему проявляют никельферромолибденовый (3 вес. %) и никельферросиликохромовый (5,0 вес. %) катализаторы, на которых выход циклогексана резко повышается от 12,4 и 16,0 до 92,0 и 94,2 % соответственно типу катализатора в интервале значений давления водорода 1,0–6,0 МПа. При значении давления выше 8-12 МПа наблюдается нарушение прямолинейной зависимости. При этом выявлено изменение порядка реакции по водороду от первого к дробному. По нашему мнению увеличение давления водорода выше предельного способствует медленному повышению его концентраций на активной поверхности и влияет на переход порядка реакции по водороду к нулевому значению.

Промотирующее влияние ферросплавов может быть объяснено, физико-химическими и адсорбционными свойствами исходных сплавов и катализаторов, приводя к образованию новых дополнительных фаз и изменению количества имеющихся. Для гидрирования бензола соответственно до циклогексана, среди испытанных нами модифицированных ферросплавами катализаторов [15, 16] высокоактивным и селективным оказался – катализатор составом 50 % – Al, 47% – Ni и 3 % ФМо. Мы на данный состав катализатора получили инновационные патенты Республики Казахстан [17-20].

Таким образом, в результате многолетних исследований нами впервые синтезированы серии новых образцов модифицированных сплавных алюмоникелевых катализаторов для гидрирования бензола. Исследованы их химический, фазовый и гранулометрический составы, пористая структура, адсорбционная, десорбционные способности по водороду, а также процесс гидрирования бензола в жидкой фазе.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Jodra L.G., Romero A., Garcid-Ohoa F., Aracil J. // J. Appl. Polimer. Sci. – 1981. – Vol. 26. – P. 3282.
- [2] Анучкин С.Н. Физикохимия взаимодействия нано частиц тугоплавких соединений с поверхностно-активным веществом в расплавах на основе Ni и Fe и их влияние на структурные свойства: Автореф. ... к.т.н. – М., 2012. – С. 26.
- [3] Хисаметдинов А.М., Бижанов Ф.Б., Сокольский Д.В. и др. Исследование зависимости структуры, твердости и каталитической активности Ni–Al и Ni–Al–Me сплавов от технологии их приготовления // АНКазССР. Серия химическая. – 1967. – № 6. – С. 18-26.
- [4] Талипов Г.Ш., Налибаев Т.Н., Фасман А.Б., Султанов А.С. Электронографическое исследование структуры и фазового состава никелевых скелетных катализаторов // Кинетика и катализ. – 1974. – Т. 15, № 3. – С. 744-750.
- [5] Фасман А.Б., Сокольский Д.В., Кабиев Т. и др. Модифицирование скелетного никелевого катализатора добавками переходных металлов // Физическая химия. – 1966. – Т. 40, № 1. – С. 114-121.
- [6] Налибаев Т.Н., Алмашев Б.К., Фасман А.Б. и др. Модифицирование скелетного никелевого катализатора добавками переходных металлов // Физическая химия. – 1974. – Т. 48, № 4. – С. 889-892.
- [7] Фасман А.Б. Основы теории подбора многокомпонентных скелетных катализаторов // Каталитическое гидрирование и окисление. –Алма-Ата: Наука КазССР, 1977. – Т. 1. – С. 24-37.

- [8] Raunar G. V Peeil P. C. Constitution of the Aluminium-Rish-Nickel alloys // *Inst Metall.* – 1974. – Vol. 73. – P. 397-410.
- [9] Фасман А.Б., Сокольский Д.В. Структура и физико-химические свойства скелетных катализаторов. Алма-Ата: Наука КазССР, 1968. 174 с.
- [10] Фасман А.Б., Кабиев Т.Г., Сокольский Д.В., Лайнер Д.И., Коган П.М. Исследование структуры и фазового состава многокомпонентных катализаторов // *Методы исследования катализаторов и каталитических реакций.* – Новосибирск СО АН СССР, 1965. – Т. 11. – С. 409-422.
- [11] Сафронов В.М., Усенов Б.Ж., Фасман А.Б., Нищенкова Л.Г. О роли модифицирующих добавок в никелевых катализаторах Ренея // *Каталитические и адсорбционные свойства металлов VIII-группы.* – Алма-Ата: Наука, 1980. – С. 44-49.
- [12] Ержанова М.С., Сокольский Д.В. Попов Н.И., Кондратенко В.И. Адсорбционные и каталитические свойства скелетного никеля промотированного танталом // *Физ. хим.* – 1976. – Т. 51, № 2. – С. 424-428.
- [13] Сокольский Д.В., Сокольская А.М. Металлы-катализаторы гидрогенизации. – Алма-Ата: Наука, 1970. – 434 с.
- [14] Сокольский Д.В. Гидрирование в растворах. – Алма-Ата: Наука, 1979. – 361 с.
- [15] Турабджанов С.М., Ташкараев Р.А., Кедельбаев Б.Ш. Промотированные ферросплавами никелевые катализаторы для гидрирования бензола и толуола // *Химическая технология.* – 2012. – № 8. – С. 457-461.
- [16] Турабджанов С.М., Ташкараев Р.А., Кедельбаев Б.Ш. Гидрирование бензола на промотированных ферросплавами никелевых катализаторах // *Химическая технология.* – 2012. – № 12. – С. 730-734.
- [17] Туртабаев С.К., Ташкараев Р.А., Кедельбаев Б.Ш. Катализатор для получения циклогексана // *Инновационный патент Республики Казахстан № 25268, В 01J23/24, опубл. бюл. № 12 от 15.12.2011г.*
- [18] Кедельбаев Б., Ташкараев Р.А., Лаханова К.М., Махмудов Ж.У. Высокоэффективные каталитические системы синтеза циклогексана: Монография. – Шымкент, 2019. – 131 с.
- [19] Кедельбаев Б.Ш., Ташкараев Р.А., Катализаторы для получения циклогексана // *Патент на полезную модель РК № 4488, 29.04.2019.*
- [20] Tashkarayev R.A., Kedelbaev B.Sh., Lakhanova K.M., Turtabayev S.K., Mahkmudov Zh.U. Cyclohexane production by hydrogenation of benzene on nickel skeletal catalysts // *The Bulletin of the National Academy of sciences of the Republic of Kazakhstan.* – 2018. – N 2(373). – P. 164-170.

## REFERENCES

- [1] Jodra L.G., Romero A., Garcid-Ohoa F., Aracil J. // *J. Appl. Polimer. Sci.* 1981. Vol. 26. P. 3282.
- [2] Anuchkin S.N. Fizikohimija vzaimodejstviya nano chastic tugoplavkih soedinenij s poverhnostno-aktivnym veshhestvom v rasplavah na osnove Ni i Fe i ih vlijanie na strukturnye svojstva: Avtoref. ... k.t.n. M., 2012. p. 26.
- [3] Hisametdinov A.M., Bizhanov F.B., Sokol'skij D.V. i dr. Issledovanie zavisimosti struktury, tverdsti i kataliticheskoj aktivnosti Ni–Al i Ni–Al–Me splavov ot tehnologii ih prigotovlenija // *AN KazSSR. Serija himicheskaja.* 1967. N 6. P. 18-26.
- [4] Talipov G.Sh., Nalibaev T.N., Fasman A.B., Sultanov A.S. Jelektronograficheskoe issledovanie struktury i fazovogo sostava nikelovyh skeletnyh katalizatorov // *Kinetika i kataliz.* 1974. Vol. 15, N 3. P. 744-750.
- [5] Fasman A.B., Sokol'skij D.V., Kabiev T. i dr. Modificirovanie skeletnogo nikelovogo katalizatora dobavkami perehodnyh metallov // *Fizicheskaja himija.* 1966. Vol. 40, N 1. P. 114-121.
- [6] Nalibaev T.N., Almashev B.K., Fasman A.B. i dr. Modificirovanie skeletnogo nikelovogo katalizatora dobavkami perehodnyh metallov // *Fizicheskaja himija.* 1974. Vol. 48, N 4. P. 889-892.
- [7] Fasman A.B. Osnovy teorii podbora mnogokomponentnyh skeletnyh katalizatorov // *Kataliticheskoe gidrirovanie i okislenie.* Alma-Ata. Nauka KazSSR, 1977. Vol. 1. P. 24-37.

- [8] Raunar G. V Peeil P. C. Constitution of the Aluminium-Rish-Nickel alloys // Inst Metall. 1974. Vol. 73. P. 397-410.
- [9] Fasman A.B., Sokol'skij D.V. Struktura i fiziko-himicheskie svojstva skeletnyh katalizatorov. Alma-Ata: Nauka KazSSR, 1968. 174 p.
- [10] Fasman A.B., Kabiev T.G., Sokol'skij D.V., Lajner D.I., Kogan P.M. Issledovanie struktury i fazovogo sostava mnogokomponentnyh katalizatorov // Metody issledovanija katalizatorov i kataliticheskikh reakcij. Novosibirsk SO AN SSSR, 1965. Vol. 11. P. 409-422.
- [11] Safronov V.M., Usenov B.Zh., Fasman A.B., Nishhenkova L.G. O roli modifizirujushhih dobavok v nikel'nyh katalizatorah Reneja // Kataliticheskie i adsorbcionnye svojstva metallov VIII-gruppy. Alma-Ata: Nauka, 1980. P. 44-49.
- [12] Erzhanova M.S., Sokol'skij D.V. Popov N.I., Kondratenko V.I. Adsorbcionnye i kataliticheskie svojstva skeletnogo nikelja promotirovannogo tantalom // Fiz. him. 1976. Vol. 51, N 2. P. 424-428.
- [13] Sokol'skij D.V., Sokol'skaja A.M. Metally-katalizatory gidrogenizacii. Alma-Ata: Nauka, 1970. 434 p.
- [14] Sokol'skij D.V. Gidrirovanie v rastvorah. Alma-Ata: Nauka, 1979. 361 p.
- [15] Turabdzhano S.M., Tashkaraev R.A., Kedel'baev B.Sh. Promotirovannye ferrosplavami nikel'evye katalizatory dlja gidrirovaniya benzola i toluola // Himicheskaja tehnologija. 2012. N 8. P. 457-461.
- [16] Turabdzhano S.M., Tashkaraev R.A., Kedel'baev B.Sh. Gidrirovanie benzola na promotirovannyh ferrosplavami nikel'evyh katalizatorah // Himicheskaja tehnologija. 2012. N 12. P. 730-734.
- [17] Turtabaev S.K., Tashkaraev R.A., Kedel'baev B.Sh. Katalizator dlja poluchenija ciklogeksana // Innovacionnyj patent Respubliki Kazahstan № 25268, B 01J23/24, opubl. bjul № 12 ot 15.12.2011g.
- [18] Kedel'baev B., Tashkaraev R.A., Lahanova K.M., Mahmudov Zh.U. Vysokoeffektivnye kataliticheskie sistemy sinteza ciklogeksana: Monografija. Shymkent, 2019. 131 p.
- [19] Kedel'baev B.Sh., Tashkaraev R.A., Katalizatory dlja poluchenija ciklogeksana // Patent na poleznuju model' RK № 4488, 29.04.2019.
- [20] Tashkarayev R.A., Kedelbaev B.Sh., Lakhanova K.M., Turtabayev S.K., Mahkmudov Zh.U. Cyclohexane production by hydrogenation of benzene on nickel skeletal catalysts // The Bulletin of the National Academy of sciences of the Republic of Kazakhstan. 2018. N 2(373). P. 164-170.

## Резюме

*Р. А. Ташкараев, Б. Ш. Кедельбаев, Ж. У. Махмудов, А. Б. Орманова*

### ФЕРРОҚҰЙМАЛАРМЕН МОДИФИЦИРЛЕНГЕН НИКЕЛЬ КАТАЛИЗАТОРЛАРЫНДА БЕНЗОЛДЫ ГИДРЛЕУ

Мақалада бензолды ферроқорытпалармен гидрогенизациялау үшін легирленген никель катализаторларын модификациялау әдістемесі мен технологиясы ұсынылған. Катализатор металының табиғатына әсері, модификацияланған қоспалар, бөлшектердің мөлшері және технологиялық параметрлер жан-жақты зерттелген. Катализаторлардың белсенділігі, селективтілігі мен тұрақтылығын түсіндіретін фаза, бөлшектердің мөлшері және химиялық құрамы, кеуекті құрылымы, сутегі сорбциялық қабілеті туралы сенімді деректер алынды. Бензолды селективті гидрогенизациялау үшін модификацияланған компоненттерді, оңтайлы катализаторларды ғылыми тандау принциптері ұсынылған. Синтезделген никель катализаторлары сұйық фазада бензолды циклогексанға гидрогенизациялау процесінде сыналды.

**Түйін сөздер:** бензол, ферроқорытпа, катализатор, синтез, гидрогенизация.

**Summary**

*R. A. Tashkaraev, B. Sh. Kedelbaev, Z. U. Makhmudov, A. B. Ormanova*

**NICKEL CATALYSTS PROMOTED  
BY FERROALLOYS FOR BENZENE HYDRATION**

This paper presents the methodology and technology for modification of alloyed nickel catalysts for hydrogenation of benzene with ferroalloys. The effect of the nature of the catalyst metal, modifying additives, particle size, and technological parameters has been studied in detail. Reliable data were obtained on the phase, particle size and chemical compositions, porous structure, and sorption capacity for hydrogen, which explain the activity, selectivity and stability of the catalysts. The principles of scientific selection of optimal catalysts, modifying components for the selective hydrogenation of benzene are proposed. The synthesized nickel catalysts were tested in the process of hydrogenation of benzene to cyclohexane in the liquid phase.

**Keywords:** benzene, ferroalloy, catalyst, synthesis, hydrogenation.