ISSN: 2219-8229
E-ISSN: 2224-0136
Founder: Academic Publishing House *Researcher*
DOI: 10.13187/issn.2219-8229
Has been issued since 2010.

European Researcher. International Multidisciplinary Journal



Chemical Sciences

Химические науки

UDC 532.536: 541.128

Hydrogenation of Benzene on the RuCo Supported Catalyst*

[1] Bolysbek Utelbaev
[2] Esen Sulejmenov
[3] Akmaral Utelbaeva
[4] Ergazy Zhatkanbayev
[5] Maxat Myrzahanov
[6] Raila Toktasyn

[1] Kazakh-British Technical University, Kazakhstan
Doctor of Chemical Sciences, professor
E-mail:b.utelbayev@mail.ru
[2] Kazakh-British Technical University, Kazakhstan
Doctor of Technical Sciences
E-mail: metallaim@mail.ru
[3] South Kazakhstan State University named Auezov, Kazakhstan
Doctor of Chemical Sciences
E-mail: mako_01-777@mail.ru
[4] South Kazakhstan State University named Auezov, Kazakhstan
PhD
E-mail: ergaz.j@mail.ru
[5] Kazakh-British Technical University, Kazakhstan
Master
E-mail: maximus_kbtu@mail.ru
[6] Kazakh-British Technical University, Kazakhstan
Master
E-mail: rai_t@mail.ru

Abstract. A RuCo/PSB (Pillar-structured bentonite) catalyst was used to study the hydrogenation of benzene between temperatures from 80°C to 200°C and pressures between 0.5mPa and 6.0mPa. To create the supported catalysts, the author used a pillar-structured bentonite (PSB) that was obtained through the intercalation of poly-hydro-oxy-complexes of molybdenum (5.0 to 30.0 mmol/g of clay) between layers of clay. The specific surface of these samples is 220-260 m^2/g and they retain their thermal stability up to a temperature of 600°C. The reaction of the RuCo/PSB catalysts to the poisoning by sulphur-containing compounds during the hydrogenation of benzene was studied by

* Работа выполнялась по гранту Министерства образования и науки Республики Казахстан «Разработка каталитических систем для получения моторных топлив высокого качества» Договор №374 от 23.02.2012 г.

adding various amounts of thiophene (S~50-500 ppm) to the raw materials. The internal diffusion resistance of the reacting molecules was evaluated through the Thiele-Zeldovich criteria. The experimental data has allowed the author to establish that the most stability towards poisoning by thiophene (S~50-500 ppm) is seen at 1,0 % RuCo/PSB (Ru:Co = 1:1) where the conversion of benzene is 74% on the 60th minute of the reaction at 180°C and 4.0mPa.

Keywords: platinum group metals; hydrogenation; bentonite; catalyst; benzene and sulphur.

Введение. Каталитическое гидрирование ароматических углеводородов и десульфирирование относятся к производству экологически чистых моторных топлив и соответствию их нормам охраны окружающей среды. В этом направлении выполнены многочисленные исследования [1-3]. С ужесточением требований предъявляемых к качествам бензинов, согласно Евро-5, максимальное содержание бензола не должно превышать 0,1 % масс и серы 10 ppm. Уменьшение содержания ароматических углеводородов, особенно бензола, в моторных топливах является актуальной и неотложной задачей. Токсическое действие проявляет бензол и продукт его неполного окисления – бензопирен, сильное канцерогенное вещество. Оно накапливается в окружающей среде и оказывает негативное влияние на жизнедеятельности людей и животного мира [1]. Совершенствование технологии производства моторных топлив, не содержащих бензол, или уменьшение ароматических углеводородов до минимума очень важны в нефтеперерабатывающей промышленности. Одним из путей достижения этих требований является разработка новых каталитических систем для гидрирования ароматических углеводородов в моторных топливах.

Однако, разработка катализаторов, проявляющих высокую активность и сероустойчивость к отравлению при гидрогенизации, является сложной проблемой. Очевидно, катализаторы, которые проявляют высокую активность в восстановлении ароматики, очень чувствительны к серосодержащим соединениям. Процесс отравления катализаторов серой и сернистыми соединениями включает стадию хемосорбции этих молекул на их поверхности. Вероятно, сероводород, который образуется, при деструктивном гидрировании серосодержащих соединений и сернистые соединения адсорбируются на активных центрах, образуя стабильные сульфиды, тем самым отравляется поверхность катализатора. В этой области часто используются катализаторы, содержащие благородные и переходные металлы, нанесенные на носители с большой удельной поверхностью. В [4] основное внимания было уделено исследованию гидрирования ароматических углеводородов на биметаллических катализаторах Pt-Pd, нанесенных на USY цеолит. В [5-7] рассмотрены способы получения сероустойчивых нанесенных катализаторов, где атомы металла модифицируется путем легирования, изменением размера частиц или изменением кислотно-основных свойств носителя. Выявлена высокая сероустойчивость Pt и Pd, а также биметаллического PtPd на оксиде алюминия, диоксиде титана и диоксиде кремния. Очевидно, интерес к биметаллическим системам возрос, в связи с проявлением высокой избирательности, активности и стабильности их к отравлению в промышленных процессах [8].

Кроме того, данные патентной литературы показывают, что сочетание платины и палладия, нанесенные на глинозем или цеолит, эффективны при гидрировании ароматических углеводородов нефти содержащих сернистые соединения [9]. Здесь также указано, что совместное присутствие Pt и Pd на USY цеолите сильно повышает гидрогенизацию тетралина и улучшает сероустойчивость, которая зависит от соотношения Pd / Pt и достигает максимума при соотношении 4:1 [10]. Биметаллический Pt-Pd на алюмосиликатной подложке изучался для выявления сероустойчивости Pt, когда Pd добавляется последовательно к нанесенной системе [11].

Ряд модельных соединений являющихся важными компонентами нефтяного сырья, в частности, ароматические углеводороды были изучены на общеизвестных биметаллических катализаторах типа CoMo, NiMo, NiW и благородных металлов, включающих Ru, Rh, Pd и Pt. Концентрация металлов, нанесенных на оксиды алюминия или алюмосиликат, обычно составляет 2-4 % для Co или Ni, и 9-16 % MoO_3 [12-13]. Недостатками этих катализаторов являются жесткие условия проведения процесса - высокое давление и температура. Имеются ряд исследований каталитического гидрирования нефтепродуктов платиновыми металлами (Pt, Pd, Ru, Rh) и их биметаллическими системами, однако благородные металлы легко отравлялись

небольшими количествами серосодержащих соединений [14-17]. В последние годы исследования были направлены на улучшение сероустойчивости этих катализаторов с добавлением другого переходного металла, а также изменением природы используемых носителей.

Кроме того, на основе природных глин разработаны различные пористые столбчатые адсорбенты и нанесенные системы гидрирования ароматических соединений [14, 16-21]. Однако, бентонит, относящийся к природным глинам, теряет свою пористость при нагревании выше 373 К и имеет незначительную удельную поверхность. Одним из возможных путей сохранения пористости при нагревании этих глин, является кислотная обработка или придание им столбчато-структурных форм, известных как "Слоистые силикаты с опорами" [18-21]. Столбчато-структурные материалы имеют большой потенциал в использовании их в нефтехимической промышленности, однако, недостаточная изученность этих систем требует расширения круга исследований в этой области. Это послужило толчком для наших исследований каталитических свойств модифицированных глин и разработки методов их получения.

Промышленные катализаторы гидродеароматизации состоят из соединений алюминия, молибдена, кобальта или никеля [12-13]. В [19-21] рассмотрено получение столбчато-структурных глин с использованием полигидрооксокомплексов алюминия, переходных металлов или металлоорганических соединений. Это послужило основанием выбрать комбинацию RuCo с нанесением их на столбчато-структурный бентонит интеркалированный соединениями молибдена.

В настоящей работе исследованы каталитические свойства рутения и кобальта, нанесенных на интеркалированный бентонит соединениями молибдена при гидрировании ароматических углеводородов.

Экспериментальная часть. Бентонитовая глина Южно-Казахстанского месторождения, имеет химический состав (% масс.): (SiO_2) 54.0-60.0, (Al_2O_3) 13.0-16.0, (Fe_2O_3) 4.0-6.0, (MgO) 2.0-3.0, (Na_2O) 1.0-2.0, (H_2O) 8.0-11.0, другие компоненты 6.0-9.0. Катионообменная емкость - 66.4ммоль/100.0г. глины. Хлорид молибдена (III), гидрооксид натрия имеют марки «ч» и без дальнейшей очистки использовались для приготовления полигидрооксокомплекса молибдена. Другие химические реактивы HCl, H_2SO_4, H_3PO_4, $RuOHCl_3 \cdot 4H_2O$ и $CoCl_2 \cdot 4H_2O$ имели также марки «ч». Кислотность среды, контролировалась цифровым pH метром ОР-208/1. Концентрация кислот варьировался от 0.5 до 3.0 моль/л.

Рентгенограммы образцов снимали на Rigaku D/Max 2200 VPC, используя CuK_α – излучение. Текстурные свойства нанесенных катализаторов определены из адсорбционно-десорбционных изотерм N_2, полученных при 77К по диапазону относительных давлений с использованием аппарата Micromeritics ASAP-2000. Удельные поверхности катализаторов вычисляли из этих изотерм методом БЭТ в диапазоне 0.005-0.25 P/P_0.

Содержание Ru и Co на нанесенных катализаторах было определено на атомно-абсорбционном спектрофотометре PerkinElmer 3030. Анализ катализата проводили на хроматографе Chrom-4 с ионизационно – пламенным детектором. Длина колонки 3 *м*, диаметр 3 *мм*, наполненный твердым носителем «Хроматон-N» обработанным жидкой фазой «Полиэтиленгликоль адипинат» (15 % от массы носителя).

Температура колонки 373 К, температура испарителя 423К. Газ носитель аргон, скорость газа носителя – 50 $см^3$/мин.

Приготовление столбчато-структурных глин проводилось как в [20-21]. Суспензию бентонита (~1,0 мас. %) получали путем его интенсивного перемешивания в воде в течение 4 ч. pH–водной вытяжки глины составляет ~8-9. Полигидрооксокомплекс молибдена получали медленным добавлением раствора гидроксида натрия к водному раствору хлорида Mo(III). Во избежание коагуляции раствора полигидроксокомплекса молибдена к нему медленно добавлялась суспензия глины. После выдержки суспензий глины, обработанной гидроксохлоридом молибдена, в течение 24 ч, осадок отмывали водой и центрифугировали. Образец, после отделения из жидкой фазы, сушили вначале при комнатной температуре, а затем при 110°С на воздухе в течение 6 ч. с последующей прокалкой при температуре 600°С в течение 4 ч. После охлаждения твердой массы до комнатной температуры образец растирался в порошок и просеивался. Фракций частиц столбчато-структурных глин размером менее 2,0мм в дальнейшем пропитывали водным раствором гидроксохлорида рутения $Ru(OH)Cl_3 \cdot 4H_2O$ и $CoCl_2 \cdot 4H_2O$ при комнатной температуре. Избыток воды удаляли и

просушивали в течение 6 ч и окончательно прокаливали на воздухе при 500°С в течение 4 ч. Содержание Ru и Co в катализаторе изменялось от 0.2 до 2.0 % масс. (атомное отношение Ru:Co варьировался от 0.8:0.2 до 0.2:0.8). Химический анализ показывает, что содержание хлора в катализаторе составляет от 0.05 до 1.0%масс.

Перед опытом навеску катализатора (около 0,5 г) восстанавливали водородом (50см³/мин) при скорости нагревания 5°С/мин до температуры 300°С, при которой катализатор выдерживался в течение 2 ч. После восстановления катализатор охлаждался в среде водорода до комнатной температуры и под слоем н-гексана переносился в стальной автоклав с рабочей емкостью 100 см³ снабженной мешалкой. Для гидрирования брали 50 см³ смеси бензола и н-гексана марки «ч» при объемном отношении 1:1. Разбавление н-гексаном производился для рассеивания теплоты выделяемой при гидрировании бензола. Для определения сероустойчивости RuCo/ССБ катализатора при гидрировании, к бензолу добавлялся различные количества тиофена (концентрация серы изменялся от 50 до 500 ppm). Мгновенную скорость гидрирования определяли дифференциальным методом из графической зависимости изменения концентрации бензола от времени.

Оптимальные параметры проведения процесса и количества катализатора определялось предварительными опытами.

Результаты и обсуждение. Природная бентонитовая глина имеет удельную поверхность приблизительно 60 м²/г и теряет пористость при нагревании выше 110°С до 20 м²/г. Предварительная обработка глины кислотами HCl, H_2SO_4 и H_3PO_4 показала, что наиболее эффективной является соляная кислота. Обработка глины соляной кислотой концентрацией 3.0моль/л приводит к изменению отношения SiO_2/Al_2O_3 от 4.0 до 21.0 и свидетельствует об удалении алюминия из кристаллической структуры решетки алюмосиликата (рис. 1).

Сравнительные данные рентгенограммы бентонита показывают уменьшение сигнала 8.92Å. Уменьшение пиков в интервале 3.3 Å и 8.92 Å свидетельствует об увеличении аморфной фазы и об изменении катионного состава решетки минерала.

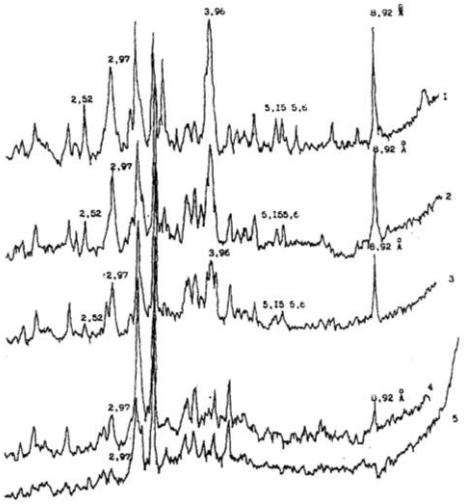


Рис. 1. Рентгенограмма бентонитовой глины при обработке соляной кислотой
1. природный бентонит; 2. бентонит обработанный 0.5М HCl; 3. -1.0М HCl;
4. - 2М HCl; 5. - 3М HCl.

Таблица 1

Свойства бентонитовой глины

Свойства	Слой					
	I (глубина -1м.)		II (глубина -2м.)		III (глубина -3м.)	
	тест 1	тест 2	тест 1	тест 2	тест 1	тест 2

Плотность, г/см³	2.70	1.86	2.76	2.10	2.86	1.98
Пористость, %	24	36	25	38	26	38
Общий объем пор, см³/ г	0.14	0.36	0.17	0.34	0,16	0.36
Удельная поверхность, м²/г	60	120	54	110	60	120
Удельная поверхность после нагревания при 140°С, м²/ г	19	24	20	26	20	28

В таблице 1, сведены структурные и адсорбционные характеристики природные бентонитовой глины (тест 1) по сравнению с образцами, которые обработаны 2М HCl (тест 2). Обработка кислотой увеличивает удельную поверхность, пористость, общий объем пор глины, но термическая стабильность бентонита не достигнута и их пористость теряется при нагревании выше температуры 140°С. В следующей серии опытов проводили обработку бентонитовой глины полигидрооксокомплексами молибдена.

Полигидрооксокомплексы Cr, Ti, Al, Zr и Fe, при модифицировании натуральных глин приводили к формированию столбчатых структур и придавали им термическую стабильность до температуры 500-600°С.

В наших исследованиях использовалась бентонитовая глина модифицированная полигдрооксокомплексами молибдена, что приводит к изменению некоторых физических характеристик этой системы (таблица 2). Значение удельной поверхности столбчато-структурной глины зависит от количества модифицирующего полигдрооксокомплекса молибдена, который придает им термическую стабильность до 500-600°С. Повышение температуры выше 500°С до 600°С незначительно уменьшает величину их удельной поверхности от 240-260м²/г до 160-180м²/г соответственно. Столбчато-структурный бентонит имеет общий объем пор 0.46-0.56 см³/г, межслоевые расстояния 1.36-2.14 нм по сравнению с естественным бентонитом, где эти величины составляют - 0.18 см³/г и 0.9 нм соответственно.

Таблица 2

Свойства бентонита интеркалированного полигидроксокомплексами молибдена

Количество молибдена, ммоль/г. глины	S_{sp}, м²/г	d_{001}, нм	Общий объем пор, см³/г	Удельная поверхность при температуре, $S_{уд}$	
				°С	$S_{уд}$, м²/г
-	60	0,9	0,18	140	20
5	140	1,36	0,46	540	110
10	220	1,84	0,51	540	160
15	260	2,10	0,56	600	180
20	260	2,14	0,56	600	180
30	240	1,90	0,54	540	180

Максимальная величина общего объема пор 0.56см³/г поры и межслоевое расстояния (d_{001}) 2.10-2.14 нм соответствует концентрации молибдена приблизительно 15-20 ммоль на грамм глины, где между слоями располагаются полигидрокомплексные ионы молибдена.

Увеличение концентрации молибдена выше 20 ммоль на грамм глины не приводит к дальнейшему росту межслоевого расстояния. Это, вероятно, связано с тем, что в растворе появляются негидролизованные формы соли молибдена, которые не влияют на формирование слоисто–столбчатой структуры. Аналогичное явление с полигидроксокомплексами железа (III) было обнаружено в [20].

Удельная поверхность образцов (содержащий 15-30 ммоль Mo^{3+}) определенный после термообработки при 160°С составляют 220-260 м²/г. Увеличение температуры до 600°С уменьшает эти величины незначительно до 160-180 m2/g, соответственно. Не модифицированная бентонитовая глина теряет пористость при 140°С и удельная поверхность составляет 20 м²/г.

Изучаемые каталитические системы обладают достаточной развитой удельной поверхностью. В первой серии опытов определяли использование внутренней поверхности катализаторов с учетом критерия Тиле-Зельдовича – φ, которое прямо пропорционален приведенному радиусу катализатора и вычислен согласно [19].

Для газов коэффициент диффузии имеет порядок 0,1 см²/с, молекулярная диффузия в жидкости ~10^{-5} см²/с [22]. По их данным, коэффициент диффузии газа, растворенного в жидкости имеет тот же порядок, что и для самой жидкости ~ 10^{-5} см²/с. При 120°С давление насыщенных паров бензола, определенная по номограмме Кокса, равна 2 атм. С учетом критических величин бензола ($t_{кр}$=288,6°С, $P_{кр}$=48,6 атм., коэффициент фугитивности 0,40) фугитивность паров бензола равна $f^{пар} = 0{,}40 \cdot 2 = 0{,}80\ атм$. Фугитивность жидкого бензола при 120°С и давлений насыщенных паров 2 атм. при общем давлении системы 40 атм. равняется:

$$f^{жид} = 0{,}95 \cdot 40 = 38\ атм$$

Константа фазового равновесия: $k = \frac{f^{жид}}{f^{пар}} = \frac{38}{0{,}8} = 47{,}5$, что позволяет судить о том, что бензол находится в основном в жидкой фазе.

Константу скорости жидкофазного гидрирования бензола определяли в присутствии порошка катализатора со средним размером частиц меньше 0,1 мм. Она для данного случая имеет значение 2,3 · 10^{-2} $с^{-1}$. Фактор эффективности – степень использования внутренней поверхности пор определяли из отношения th φ/φ, а значение th φ вычисляли из соотношения:

$$th\varphi = \frac{\left[\exp(\varphi) - \exp(-\varphi)\right]}{\left[\exp(\varphi) + \exp(-\varphi)\right]}$$

Вычисленные значения th φ/φ для гидрирования бензола в присутствии пористых катализаторов составляют 0.90-0.96, что позволяет судить об отсутствии внутреннего диффузионного торможения. Результатами работ [25, 26] показано, что высокое превращение бензола в циклогексан протекает при давлении водорода 2.0-4.0MPa и температуре 120-140°С на Ru- или Rh-вых нанесенных катализаторах. Но эти образцы быстро теряли свою активность при гидрировании бензола содержащий тиофен (S~50ppm).

Экспериментальные данные настоящей работы показали, что сочетание Ru и Co нанесенного на столбчато-структурный бентонит модифицированный полигидрооксокомплексом молибдена хорошо гидрирует бензол, содержащий тиофен. Активность и сероустойчивость катализаторов зависит от соотношения Ru:Co, и достигает максимального значения при 1:1 (таблицы 3 и 4). Анализ реакционной смеси показал, что в системе кроме бензола и циклогексана присутствуют сероводород и бутан, которые образуются при гидрокрекинге тиофена. Тиофан (C_4H_8S) не обнаружен, но имеется незначительное количество циклогексена.

Таблица 3

Гидрирование бензола содержащего тиофен на 1% RuCo/ССБ. Масса катализатора 0.5г., t=60 минут. Т = 140°С, Р=4.0MPa

Молярное соотношение Ru:Co	Конверсия бензола (%) в присутствии тиофена (S ppm)					
		50	100	200	400	500
1.0 : -	99.6	20.0	14.0	8.0	-	-
0.8 :0.2	90.4	54.0	36.0	24.0	11	4
0.6 :0.4	88.0	64.0	50.0	51.0	34	16
0.5 :0.5	84.0	68.0	66.0	66.0	54	34
0.4 :0.6	78.0	54.0	51.0	50.0	36	17
0.2 : 0.8	50.0	34.0	40.0	22.0	16	6
- : 1.0	8.0	7.0	4.0	2.0	-	-

Таблица 4

Гидрирование бензола на 1% RuCo/PSB в тиофене присутствия. Масса катализатора 0.5г., t=60 минут. T = 180°C, P=4.0MPa

Молярное соотношение Ru: Co	Конверсия бензола (%) в присутствии (S ppm)					
	-	50	100	200	400	500
1.0 : -	91.0	26.0	20.4	14	2	-
0.8 :0.2	88.0	58.7	51	38	26	16
0.6 :0.4	81.6	71.6	69.0	66.0	56.0	44
0.5 :0.5	78.4	74.0	74.0	74.0	69.0	51
0.4 :0.6	74.0	73.0	71.0	66.0	61.0	46
0.2 : 0.8	54.0	48.6	48.4	39.0	24	14
- : 1.0	11.0	9.0	8.0	6.0	-	-

Повышение температуры от 140°C до 180°C приводит к уменьшению конверсии чистого бензола, однако это положительно влияет на конверсию бензола содержащего тиофен. На 1.0 % RuCo/ССБ конверсия бензола содержащего тиофен (S~50-200 ppm) составляет ~74 %. Использование одной и той же порции катализатора при гидрировании последовательно десять раз с новыми количествами бензола содержащий тиофен (S~200 ppm) активность его оставалось стабильной. Эти результаты свидетельствуют, что разработанный катализатор проявляет стабильность к отравлению серосодержащими соединениями. Вероятно, серастойкость объясняется структурными особенностями данной системы. Исследованиями [23] выявлено, что PtPd катализатор представляет собой сплавной кластер, но на сероустойчивость также сильное положительное влияние оказывает дисперсность биметаллических систем. Напротив, в [24] утверждается, что способность металлов образовывать массивные сплавы не являются необходимыми условиями для использования их в качестве катализаторов. Высокая устойчивость PtPd к сере объяснялось структурными особенностями, а не степенью дисперсности металлов [7]. Однако, авторы не представили прямые экспериментальные доказательства структурных видоизменений.

В [25] бензол превращается параллельно в циклогексан (40,0 %масс.) и циклогексен (20,0 % масс). Аналогично, в настоящей работе при гидрировании бензола содержащий тиофен, в системе обнаружено циклогексена 6,0 % масс. и циклогексана 34,0 % масс (продолжительность процесса 15 минут). Далее циклогексен превращался в циклогексан. Образование циклогексадиенов не наблюдалось.

В присутствии воды при гидрировании бензола параллельное образование циклогексана и циклогексена, показаны в работах [25-29]. На наш взгляд присутствие незначительного количества сероводорода, как и молекулы воды, благоприятствует превращению ароматического кольца в циклоолефины.

Можно полагать, что промежуточному образованию циклоолефина предшествует характер активации бензола на поверхности. Кислород или сера в молекулах воды или сероводорода имеют свободную пару электронов, которые совместно участвуя при адсорбции с бензолом на активной поверхности, способствует реберной ориентации ароматического кольца. Вероятно, в результате реберной ориентации бензола, оно участвует с активированными 4p-электронами кольца, которые впоследствии присоединяют четыре атома водорода образуя циклогексен. Это предположение не противоречит 18-электронному правилу [18].

Заключение. Природная бентонитовая глина Южного Казахстанского месторождения, состоит в основном из минерала монтмориллонита, который теряет пористость выше температуры 140°C, при этом удельная поверхность уменьшается от 60 до 20 м²/г. Обработка минеральными кислотами не улучшает их термическую стабильность.

Интеркалирование бентонитовых глин полигидроксокомплексами молибдена приводит к формированию столбчатых структур и придает термическую стабильность до 600°C. Эти образцы использованы для приготовления биметаллического 0.2-2.0% RuCo нанесенного катализатора. Для разработанного 1.0%RuCo (Ru:Co=1:1)/ССБ (Структурно-

столбчатый бентонит) нанесенного катализатора, определен фактор эффективности с учетом критерия Тиле–Зельдовича. Из изученных катализаторов наибольшую активность и серастойкость проявляет 1.0%RuCo (Ru:Co=1:1)/ССБ катализатор, который обеспечивает 74% конверсию бензола, содержащего тиофен (S ~ 50-400ppm), в циклогексан при температуре 180°С и давлении 4.0 МПа в течение 60 минут.

Полученные результаты эксперимента расширяют круг данных в области каталитического гидрирования и гидродеароматизации моторных топлив, особенно в превращении ароматических углеводородов в нафтены.

Примечания:

1. Технический регламент «О требованиях к выбросам автомобильной техникой, выпускаемой в обращение на территории Российской Федерации, вредных (загрязняющих) веществ» http://www.gost.ru/wps/wcm/connect/fb6742004677b612aa3fbe8104aeacf2/.

2. Absi-Halabi, A.Stanislaus, and H. Qabazard, Hydrocarbon. Process. 76 (1997) 45-54.

3. A. Stanislaus, and B.H.L. Cooper, Catal. Rev. Sci. Eng. 36 (1994). 75-86.

4. G.Nagy, Z.Varga, D. Kallo, J. Hancsok, Hungarian Journal of Industrial Chemistry Veszprem. 37 (2009) 69-75.

5. J.Barbier, E.Lamy-Pitara, P. Marecot , J.P. Boitiaux, J.Cosyns, and F. Verna, Adv.Catal. 37(1990) 279-286

6. P.Gallezot, “Catalysis by Zeolites” (B. Imelik, C. Naccache, Y. Ben Taarit, J. C. Vedrine, G. Coudurier, and H. Praliaud, Eds.), 5 Elsevier Science, Amsterdam, (1980) 227.

7. M. Koussathana, D.Vamvouka, M. Tsapatsis, and X.Verykios, Appl. Catal. 80, (1992) 99 -104.

8. D. Lin, and C. Song , Catal. Today 31 (1996) 93-98

9. S.M. Kovach, and G D.Wilson, U.S. Патент 3 943 053 (1974), Ashland Oil, Inc.

10. H.Yosuda and Y.Yoshimura, Catal. Lett. 46, (1997) 43-47

11. R.M.Navarro, B. Pawelec, J.M. Trejo, F.R.Mariscal, and J. L. G. Fierro, J.Catal.189 (2000) 184-191

12. I.I. Abu, K.J. Smith.: Applied Catalysis A., 328 (2007) 58-67

13. A.Olivas, D.H., Galvan, G.Alonso, S.Fuentes: Applied Catalysis A., 352 (2009) 10-16

14. Kalpesh B. Sidhpuria, Hasmukh A. Patel, Parimal A. Parikh, Pratap Bahadur, Hari C. Bajoj, Raksh V. Jasra: Applied Clay Science 42(2009) 386-390

15. M. Sanati, B. Harryson, M. Faghini, B.Gevert, S. Jaras: J. Catalysis 16(2002) 1-43

16. T. Kabe, W.H. Qian, Y. Hirai, L. Li, and A. Ishihara: J. Catalysis 190, 191(2000)

17. A.B. Boricha, H.M. Mody, H.C. Bajaj, V. Raksh: Applied Clay Science 31(2006) 120-129

18. S.Yamanaka, G.W. Brindley, Clays and Clay Minerals. 27 (1979) 119-144

19. A.Utelbayeva, M.Ermachanov, N.Zhanabai,B. Utelbayev, A.Mel’deshov. Russian Journal of Physical Chemistry. 87(2013)1487-1481.

20. В.С.Комаров, А.С.Панасьюгин, Н.ЕТрофименько. Коллоидный журнал. 57 (1975) 51-56.

21. S. A. Korili, A.Gill, A.Korili, R.Trujillano, M.A.Vicente: Pillared clays and related catalysts, Springer (2010) 522 p.

22. Р.З. Магарил. Теоретические основы химических процессов переработки нефти (1976) 312 с.

23. B.H.Cooper, B.B.Donnis. Appl. Catal. A1371996) 203

24. J.H. Sinfelt .J. Catal. 29 (1973) 308 с.

25. Б.Т.Утелбаев. Докт. дисс. «Каталитическое гидрирование бензола и его производных на металлах VIII группы» Алматы (1996) 340 с.

26. А.Б. Утелбаева. Химия нефти и газа. Надировские чтение. Алматы (2010). С. 254-257.

27. Б.Ж. Жанабаев, П.П. Занозина Б.Т. Утелбаев, Кинетика и катализ. 32 (1991) 213-215.

28. G.A. Don, G.G.Scholten, II Trans Faraday Disc. Chem. Soc., 72(1981)145-167.

29. А.Розовский, Л.А. Витнова, Ф.Ф. Третьякова. Кинетика и катализ. 23 (6) (1982) 1401-1406.

УДК 532.536: 541.128

Гидрирования бензола на ruco нанесенном катализаторе

[1] Болысбек Утелбаев
[2] Эсен Сулейменов
[3] Акмарал Утелбаева
[4] Ергазы Жатканбаев
[5] Максат Мырзаханов
[6] Райла Токтасын

[1] Казахстанско-Британский технический университет, Казахстан
Доктор химических наук, профессор
E-mail:b.utelbayev@mail.ru
[2]Казахстанско-Британский технический университет, Казахстан
Доктор технических наук
E-mail: metallaim@mail.ru
[3] Южно-Казахстанский государственный университет им. М.Ауезова, Казахстан
Доктор химических наук
E-mail: mako_01-777@mail.ru
[4] Южно-Казахстанский государственный университет им. М.Ауезова, Казахстан
Кандидат химических наук
E-mail:ergaz.j@mail.ru
[5] Казахстанско-Британский технический университет, Казахстан
Магистр
E-mail: maximus_kbtu@mail.ru
[6]Казахстанско-Британский технический университет, Казахстан
Магистр
E-mail: rai_t@mail.ru

Аннотация. На RuCo/ССБ (Столбчато-структурный бентонит) катализаторе изучено гидрирование бензола в интервале температур от 80 до 200°С и давлении 0.5–6.0 МПа. Для приготовления нанесенных катализаторов использован столбчато-структурный бентонит (ССБ) полученный интеркалированием полигидрооксокомплексов молибдена (5.0-30.0 ммоль/г. глины) между слоями глины. Удельная поверхность этих образцов составляет 220-260 м²/г и они сохраняют термостабильность до температуры 600°С. Активность RuCo/ССБ катализаторов к отравлению серосодержащими соединениями при гидрировании бензола изучали добавлением различных количеств тиофена (S~50-500 ppm) к сырью. Внутренне-диффузионное торможение реагирующих молекул оценивали критерием Тиле-Зельдовича. На оснований экспериментальных данных установлено, что наибольшую стабильность к отравлению тиофеном (S~50-500 ppm) оказывает 1.0% RuCo/ССБ (Ru : Co =1:1) где конверсия бензола составляет 74 % на 60-ой минуте процесса при 180°С и 4,0 МПа.

Ключевые слова: металлы платиновой группы; гидрирование; бентонит; катализатор; бензол и сера.