

УДК 541.128

¹Р.М. Мойса, ²Г.К. Василина*, ²Ж.К. Каирбеков, ³А.И. Купчишин, ²А. Темирхан¹Научно-исследовательский институт новых химических технологий и материалов, Казахстан г. Алматы²Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы³Казахский национальный педагогический университет им. Абая, Казахстан, г. Алматы

*E-mail: v_gulzira@mail.ru

Гидрирование толуола на промотированном природном цеолите месторождения Шанканай

Изучено влияние дозы и среды электронного облучения на физико-химические характеристики и активность катализатора на основе цеолита месторождения Шанканай, нанесенного на оксид алюминия и промотированного 5 % Ni и 5% WO₃ в процессе гидрирования толуола. Установлено, что на активность катализатора 5 % Ni-5 % WO₃/цеолит месторождения Шанканай, нанесенного на оксид алюминия влияет среда, доза облучения и температура проведения процесса гидрирования. Наиболее мягкие условия (150°C) 100%-ной конверсии толуола наблюдаются на предварительно облученном в окислительной среде катализаторе с дозой 100 МРад.

Ключевые слова: гидрирование ароматических углеводородов, цеолитсодержащие катализаторы, облучение металланесенных катализаторов, цеолит месторождения Шанканай.

R.M. Moisa, G.K. Vasilina, Zh.K. Kayrbekov, A.I. Kupchishin, A. Temirkhan

Hydrogenation of toluene on the promoted natural zeolite of Shankanay field

Effect of dose and condition of electron irradiation on physical-chemical characteristics and activity of catalysts on the based zeolite of Shankanay fields inflicted on oxide of alumina and promoted with 5 % Ni and 5 % WO₃ in the process of toluene hydrogenation was studied. It was found that on activity of catalyst 5 % Ni-5 % WO₃/zeolite from Shankanay field inflicted on oxide of alumina affects condition, dose of irradiation and temperature of the hydrogenation. Most mild conditions (150°C) 100 % of conversion of toluene was observed in the pre-irradiated catalyst in oxidizing condition with a dose of 100 MRad.

Key words: hydrogenation of aromatic hydrocarbons, zeolite catalysts, irradiation metal inflicted catalysts, Shankanay field's zeolite.

Р.М. Мойса, Г.К. Василина, Ж.К. Қайырбеков, А.И. Купчишин, А. Темірхан

Промотирленген Шанқанай кен орны цеолитінде толуолды гидрлеу

5% Ni және 5% WO₃ промотирленген алюминий оксидіне отырғызылған Шанқанай кен орнының цеолиті негізіндегі катализаторлардың физика-химиялық сипаттамаларына және толуолды гидрлеу процесіндегі белсенділігіне сәулеленудің мөлшері мен ортасының әсері зерттелген. 5 % Ni-5 % WO₃/алюминий оксидіне отырғызылған Шанқанай кен орнының цеолиті – катализаторының белсенділігіне сәулеленудің мөлшері, ортасы және гидрлеу процесінің жүру температурасы әсер ететіндігі табылған. Толуолдың 100%-ды конверсиясы ең жұмсақ жағдайда (150°C) тотықтыру ортада 100 МРад мөлшерде алдын ала сәулеленген катализаторда байқалады.

Түйін сөздер: ароматты көмірсутектерді гидрлеу, цеолитқұрамды катализаторлар, металлотырғызылған катализаторлар, Шанқанай кен орны цеолиті.

Введение

Процесс гидрирования ароматических углеводородов имеет практическое значение, поскольку он является одним из основных методов синтеза циклогексана, метилциклогексана

и других алкилнафтен, кроме этого гидрирование ароматических углеводородов может быть использовано для деароматизации моторных топлив. Интерес к этому процессу постоянно возрастает в связи с ужесточением законодательных требований к качеству и составу моторных

топлив. В этом процессе используют металл-нанесенные катализаторы. Одним из способов направленного изменения свойств катализаторов является облучение высокоэнергетическими частицами [1, 2].

В настоящей работе изучено влияние электронного облучения на структурные характеристики и каталитическую активность катализаторов на основе природного цеолита месторождения Шанканай, нанесенного на оксид алюминия и промотированного ионами никеля и вольфрама в процессе гидрирования толуола.

Эксперимент

Для приготовления катализатора гидрирования использовали метод механического смешения декатионированного природного цеолита с гидроксидом алюминия. В приготовленную смесь добавляли водный раствор кремневольфрамовой кислоты с концентрацией раствора 1 г/мл трехоксида вольфрама. Промотирование катализатора проводили методом пропитки, вводя расчетное количество водного раствора соли никеля. Сформованные экструдаты, сушили при температуре 100°C в течение 5 ч, а затем прокачивали при 500°C в течение 4,5-5 ч.

Обработку образцов осуществляли на линейном ускорителе электронов ЭЛУ-6 с энергией 6 МэВ в различных газовых средах: окислительной (воздух), восстановительной (H₂) и инертной (Ar).

Фазовый состав катализаторов определяли методом рентгенофазового анализа (РФА). Дифрактограммы были сняты на аппарате ДРОН-4 на Си α -излучении при напряжении на трубке 30 кВ и силе тока 30 мА.

РФЭС исследование химического состава приповерхностных слоев частиц катализатора на основе промотированного природного цеолита, нанесенного на оксид алюминия проводили на электронном спектрометре VG ESCALAB HP с использованием характеристического рентгеновского излучения AlK α (h ν =1486,6 эВ).

Адсорбционные исследования проводили по изотермам адсорбции N₂ при 350°C, которые измеряли на установке ASAP-2400 фирмы

Micromeritics (США) после тренировки образцов в вакууме при 150°C.

В качестве модельного соединения в процессе гидрирования ароматических углеводородов использовали толуол.

Процесс каталитической конверсии толуола проводили на лабораторной установке со стационарным слоем катализатора в токе водорода в температурном интервале 100-300°C; скорости подачи сырья составляли 0,05 мл/мин. Соотношение H₂: сырье (1:10). Перед опытом катализатор восстанавливали водородом при температуре 500°C в течение 5 часов.

Качественный и количественный состав жидких продуктов процесса гидрирования проводили газохроматографическим методом на газовом хроматографе-HP 5890 серии П с масс-спектральным детектором HP 5972 Hewlett-Packard.

Результаты и обсуждение

Цеолитсодержащие катализаторы на основе оксидных носителей, представляют интерес, как с практической точки зрения, так и с точки зрения выявления фундаментальных закономерностей влияния электронного облучения на структуру и свойства металл-нанесенных катализаторов. В качестве катализаторов использовали цеолит месторождения Шанканай, промотированный 5% Ni и 5-10% WO₃, нанесенный на оксид алюминия.

На рисунках 1-4 представлены результаты, полученные при исследовании влияния дозы и среды электронного облучения на активность синтезированных катализаторов в процессе гидрирования толуола.

Электронное облучение дозой 100 Мрад (рисунок 1) в токе воздуха приводит к увеличению активности катализатора 5 % Ni-5 % WO₃/цеолит месторождения Шанканай на оксиде алюминия. Конверсия толуола при температуре 110°C увеличивается с 40 % для необлученного образца до 60 % для катализатора прошедшего предварительное облучение электронным пучком. Следует отметить, что оптимальной температурой при 100 %-ной конверсии толуола для необлученного катализатора является 250°C, в то время как для облученного образца – 150°C.

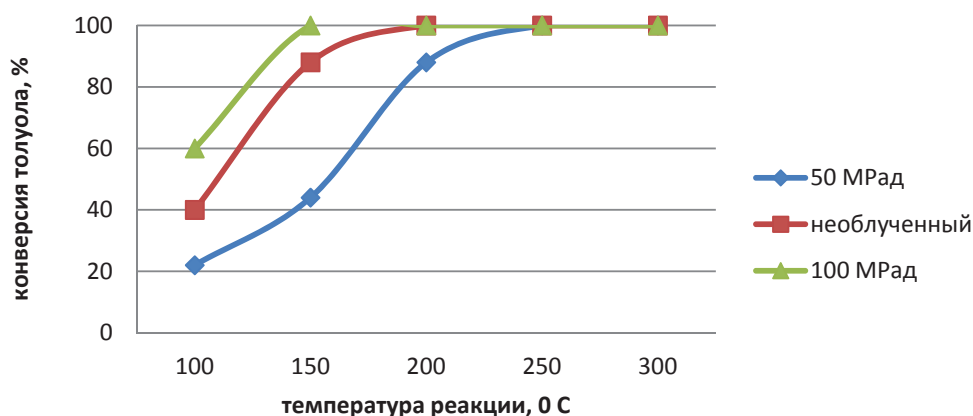


Рисунок 1 – Влияние электронного облучения в окислительной среде в температурном интервале 100-300 °С на активность катализатора 5 % Ni–5 % WO₃/цеолит месторождения Шанканай на оксиде алюминия в процессе гидрирования толуола

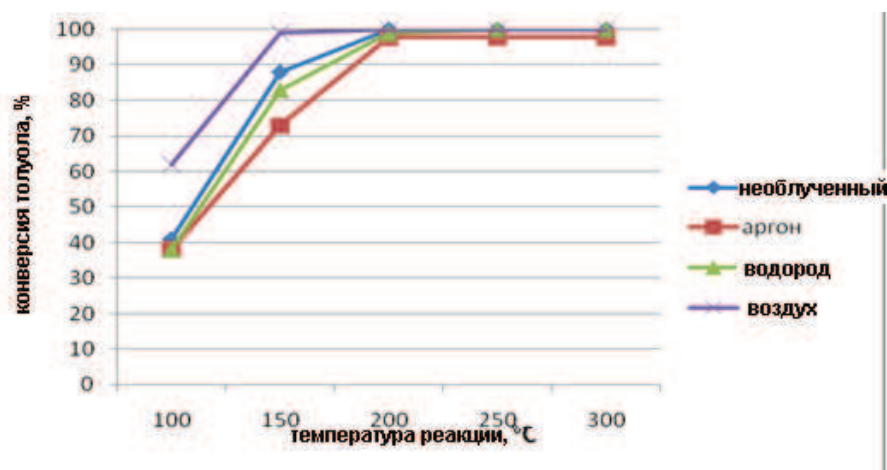


Рисунок 2 – Влияние среды облучения на активность катализатора 5 % Ni–5 % WO₃/цеолит месторождения Шанканай на оксиде алюминия в гидрировании толуола

При проведении облучения в инертной или восстановительной среде каталитические свойства 5 % Ni–5 % WO₃/цеолит месторождения Шанканай на оксиде алюминия понижаются, а при облучении в окислительной (воздушной) среде происходит заметный рост активности образца (рисунок 2). Конверсия толуола на облученном катализаторе при температуре 110°C увеличилась в 1,5 раза.

Далее была изучена каталитическая актив-

ность катализатора 5 % Ni–10 % WO₃/цеолит месторождения Шанканай на оксиде алюминия в процессе гидрирования толуола.

Увеличение концентрации промотора WO₃ (от 5 до 10 %), как следует из полученных данных (рисунки 3 и 4), для цеолитсодержащего образца отрицательно сказывается на активности как исходного так и предварительно облученных образцов как в окислительной так и в инертной среде. Конверсия толуола в изученном процессе достигает 80-84 %.

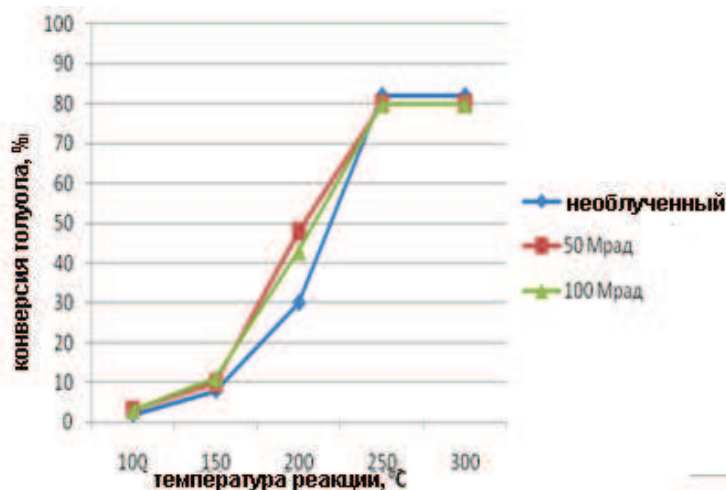


Рисунок 3 – Влияние дозы электронного облучения в восстановительной среде на активность катализатора 5 % Ni–10 % WO_3 /цеолит месторождения Шанканай на оксиде алюминия в гидрировании толуола

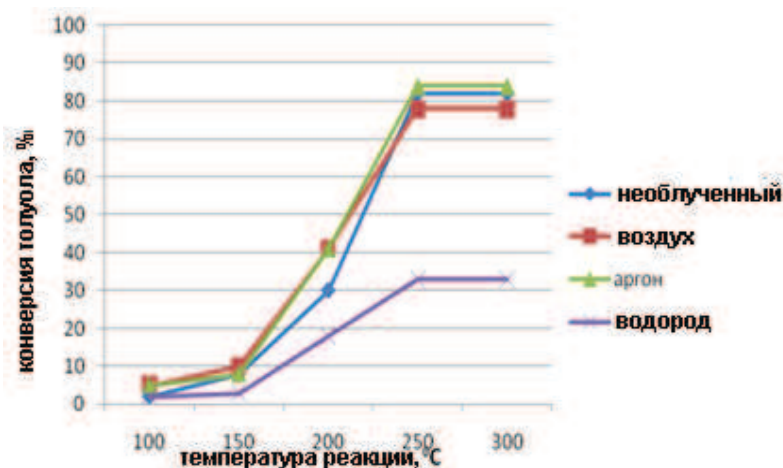


Рисунок 4 – Влияние среды облучения на активность катализатора 5 % Ni–10 % WO_3 /цеолит месторождения Шанканай на оксиде алюминия в гидрировании толуола

Наиболее значительное уменьшение активности наблюдается для предварительно облученного образца в восстановительной среде. Конверсия толуола не достигает 40 %.

Некоторое различие в поведении исследуемого катализатора проявляется при его облучении в атмосфере инертного газа. При обработке электронным пучком в токе аргона его активность остается неизменной даже после облучения дозой 100 Мрад.

Таким образом, наиболее активным в процессе гидрирования толуола является катализатор на основе 5 % Ni и 5 % WO_3 /цеолит месторождения Шанканай на оксиде алюминия, облученный в токе воздуха с дозой облучения 100 Мрад.

Приведенные выше каталитические данные показывают, что электронное облучение металланесенных катализаторов может оказывать существенное влияние на их активность, как в положительную, так и в отрицательную сторону. Наблюдаемые каталитические эффекты могут быть связаны с двумя возможными аспектами влияния электронного облучения: 1) изменение кристаллической структуры носителя вследствие фазовых переходов, или изменение его удельной поверхности; 2) изменение свойств катализатора, связанное с влиянием электронного пучка на структуру металлического компонента.

Количественные данные метода БЭТ приведены в таблице 1. На основании полученных

данных можно заключить, что даже при облучении дозой 100 Мрад удельная поверхность, как цеолита, так и носителя остается практически постоянной.

Полученные результаты согласуются с лите-

ратурными данными для металланесенных катализаторов гидрирования ароматических углеводородов. Отмечено также, что и пористая структура образца, характерная для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, сохраняется после облучения [3].

Таблица 1—Удельная поверхность исходного цеолита носителей до и после облучения в окислительной среде дозой 100 Мрад

Носитель	Удельная поверхность, м ² /г	
	До облучения	После облучения
цеолит	5,74	6,00
Al ₂ O ₃	80,00	81,00

Экспериментальные данные, полученные методом РФА для оксида алюминия и природного цеолита, представленные на рисунке 5, находятся в хорошем соответствии с результатами, полученными методом БЭТ (таблица 1).

Дифрактограммы образцов, прошедших облучение электронным пучком дозой до 100 Мрад (рисунок 5), практически полностью соответствуют дифрактограмме исходного носителя и цеолита.

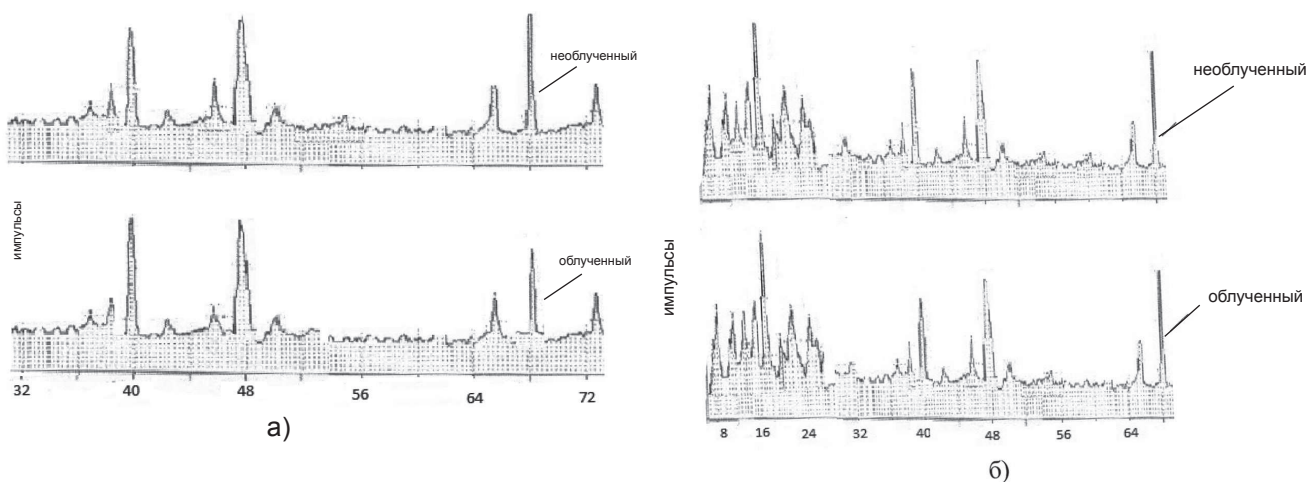


Рисунок 5 – Дифрактограммы исходных оксида алюминия (а) и цеолита (б) до и после облучения (100 Мрад).

Таким образом, можно предположить, что изменение активности катализатора в гидрировании толуола после обработки его ускоренными электронами связано с влиянием электронного пучка на свойства нанесенных металлических частиц.

Для выяснения характера влияния ускоренных электронов на структуру нанесенной фазы было про-

ведено детальное исследование катализатора 5% Ni–10% WO₃/цеолит месторождения Шанканай на оксиде алюминия методом РФЭС.

На рисунке 6 приведены РФЭС-спектры областей Ni-цеолитсодержащего катализатора: исходного и облученного в токе воздуха дозой 100 Мрад, для которого наблюдалось существенное увеличе-

ние каталитической активности. Данные рентгенофотоэлектронной спектроскопии показывают, что в результате электронного облучения химическое состояние никельсодержащей фазы заметно меняется. В спектре исходного образца высокая относительная интенсивность сигнала Ni_{2p} свидетельствует о мелкодисперсности нанесенных никелевых частиц на поверхность катализатора. Столь высокие значения энергии связи характерны для изолированных ионов Ni на поверхности оксидных носителей или находящихся в катионных позициях цеолитов [4]. Из рисунка 10 видно, что в результате восстановительной обработки образцов в спектрах наблюдается небольшое плечо в области 853 эВ, свидетельствующее, что часть никеля (20-30%) находится в металлическом состоянии. А остальные 70-80% – в состоянии Ni^{2+} . Поскольку восстановительная обработка всех синтезированных катализаторов была проведена в токе водорода при 500°C в течение 5 часов, то можно предполагать, что основная часть катионов Ni^{2+} находится в металлическом состоянии.

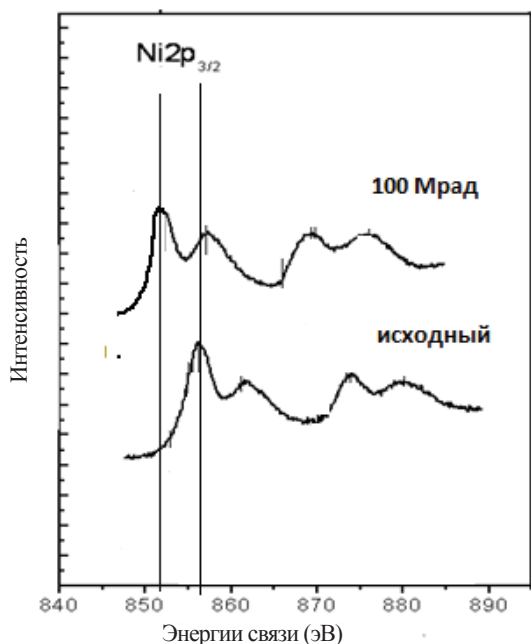


Рисунок 6 – РФЭ–спектры катализатора 5 % Ni–10 % WO_3 /цеолит месторождения Шанканай на оксиде алюминия необлученного и облученного в токе воздуха дозой 100 Мрад

В то же время в облученном образце линия Ni_{2p} сдвигается в сторону меньших энергий на 0,6 эВ. Кроме этого, наблюдается некоторое уширение линии. Эти изменения в РФЭ–спектрах можно связать с переходом части никеля из катионной в оксидную

форму, для которой характерны меньшие величины энергии связи линии Ni_{2p} . О появлении нового состояния Ni косвенно свидетельствует и увеличение ширины пика на полувысоте, наблюдаемое для облученного образца.

Таким образом, данные о влиянии электронного пучка на структуру металлических частиц, полученные физико-химическими методами исследования, позволяют сделать вывод о том, что в результате воздействия пучка ускоренных электронов в окислительной среде происходит частичное восстановление металла. Кроме того, предварительная активация катализаторов с использованием электронного облучения оказывает существенное воздействие на процесс формирования металлических частиц в катализаторе на последующей стадии его восстановления водородом. Сопоставление каталитических данных и данных физико-химических методов позволяет заключить, что, меняя дозу и состав газовой среды, в которой проводится электронное облучение, можно регулировать дисперсность нанесенной металлической фазы, формирующейся в ходе восстановления катализатора в водороде.

Заключение

Впервые установлено, что предварительное облучение синтезированных катализаторов может приводить к существенному изменению конверсии в реакции гидрирования толуола в интервале исследуемых температур. При этом наблюдаемый каталитический эффект (увеличение или уменьшение конверсии толуола) определяется как дозой электронного облучения, так и составом газовой среды, в которой проводится электронная обработка.

Найдено, что на активность катализатора 5 % Ni–5 % WO_3 /цеолит месторождения Шанканай на оксиде алюминия в процессе гидрирования толуола оказывают существенные влияния как доза, так и среда облучения. Наиболее активным в процессе гидрирования толуола является катализатор на основе 5 % Ni–5 % WO_3 /цеолит месторождения Шанканай на оксиде алюминия, облученный в токе воздуха с дозой облучения 100 Мрад.

С помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показано, что наблюдаемые каталитические эффекты, вызванные предварительным электронным облучением, связаны с

изменением дисперсности промоторов. Установлено существенное увеличение дисперсности фазы металла в катализаторах, активность которых возрастает после их электронной активации.

Литература

- 1 Nagy G., Varga Z., Kallo D., Hancsok J. Investigation of hydrogenation of aromatic hydrocarbons on Pt/Pd/USY catalyst // Hungarian Journal of industrial chemistry *Veszprem*. – 2009. – Vol. 37, №2. – P. 69-75.
- 2 Lysenko S.V., Baranova S.V., Maksimova A.L., Kardasheva S.V., Kulikov A.B., Shirokopoyas S.I., Ostroumova V.A., Petrov Yu N. and Karakhanov E. A. Hydrogenation of Aromatic Compounds in the Presence of Dibenzothiophene over Bimetallic Catalysts Containing Mesoporous Aluminosilicates // *Petroleum Chemistry*. – 2013. – Vol. 53, № 2. – P. 97-101.
- 3 Соловецкий Ю.И., Маркарян Г.Л., Лунина Е.В., Рябченко П.В., Селезнев Ю.Л., Лунин В.В. Радиационно-термическая обработка катализаторов производства серы в процессе Клауса // *Кинет. Катал.* – 1994. – Т. 35, № 2. – С. 311-313.
- 4 Li C.P., Proctor A., Hercules D.M. Curve fitting analysis of ESCA Ni_{2p} spectra of nickel-oxygen compounds and Ni/Al₂O₃ catalysts // *Appl. Spectrosc.* – 1984. – Vol. 38. – P. 880-886.

References

- 1 Nagy G., Varga Z., Kallo D., Hancsok J. Investigation of hydrogenation of aromatic hydrocarbons on Pt/Pd/USY catalyst. *Hungarian Journal of industrial chemistry*, 2009, no. 2. P. 69-75.
- 2 Lysenko S.V., Baranova S.V., Maksimova A.L., Kardasheva S.V., Kulikov A.B., Shirokopoyas S.I., Ostroumova V.A., Petrov Yu N. and Karakhanov E. A. Hydrogenation of Aromatic Compounds in the Presence of Dibenzothiophene over Bimetallic Catalysts Containing Mesoporous Aluminosilicates. *Petroleum Chemistry*, 2013, no 2. P. 97-101.
- 3 Solovetsky Yu.I. Markaryan G.L., Lunina E.V., Ryabchenko P.V., Seleznev Yu. L., Lunin V.V. Radiation heat treatment of catalysts of production of sulfur in the process of Claus [Radiatsionno-termicheskaya obrabotka katalizatorov proizvodstva sery v protsesse Klausa]. *Kinetika i kataliz – Kinetics and Catalysis*, 1994, no. 2. P. 311-313.
- 4 Li C.P., Proctor A., Hercules D.M. Curve fitting analysis of ESCA Ni_{2p} spectra of nickel-oxygen compounds and Ni /Al₂O₃ catalysts. *Appl. Spectrosc.*, 1984. P. 880-886.