

## Исследование механизма реакции гидрирования бензола до циклогексана на модифицированных никелевых катализаторах

### Investigation of mechanism of hydrogenation reaction of benzene to cyclohexane on modified nickel catalysts

Ташкараев Р.А.

Казахстанский университет дружбы народов, Шымкент (E-mail: raha58@mail.ru)

Мақалада бензолды циклогексанға дейін гидрлеу механизмі ұсынылған. Кинетикалық зерттеулер нәтижелері негізінде бензолды катализатор сыртында гидрлеу реакциясы диссоциативтің адсорберленген бензол және сутек есебіне жүргізілуі дәлелденген. Катализатордың және никельді қорытпалардың фазалық-химиялық құрамы мен құрылымын зерттеу нәтижелерінде модифицирлеуші қосымша ретіндегі ферроқорытпа-ферромарганец  $NiAl_3/Ni_2Al_3$  қатынаса, кристалдардың үлкендігіне әсер етеді және катализатор бөлшектерін үлкейтеді. Зерттеліп жатқан қоспалы металдар сіткілерде ерімейді және олар катализатордың ішінде ерітінді күйінде болады. Бұл өзгерістер бензолды циклогексанға дейін гидрлеу реакциясында модифицирленген катализаторлардың қасиеттеріне қолайлы әсер етеді.

The mechanism of hydrogenation of benzene to cyclohexane was proposed. Based on the results kinetic investigations it was proved that the reaction of benzene hydrogenation on the catalyst surface is carried out due to dissociative-adsorbed benzene and hydrogen. Results of study of phase and chemical compositions and structure of nickel alloys and catalysts showed that the introduction of ferroalloy-ferromanganese as a modifying additive affects  $NiAl_3/Ni_2Al_3$  ratio in alloys, quantity of crystals, increases catalysts particles size of and their surface area. The alloy metals investigated are practically insoluble in alkalis and are in the catalyst dissolved. All of these changes, ultimately, positively affect the catalytic properties of modified nickel catalysts in the hydrogenation of benzene to cyclohexane.

Гидрирование бензола в жидкой фазе является более перспективным, чем в газовой, так как позволяет при более низких температурах получать циклогексан высокой степени чистоты и с высокими выходами [1].

Анализ литературы [2] показал, что в последнее время наиболее дешевыми и доступными в процессах гидрогенизации являются сплавные никелевые катализаторы, модифицированные ферросплавами.

В данной работе изложены результаты исследования процесса гидрирования бензола до циклогексана на сплавных никелевых катализаторах, модифицированных ферросплавом — ферромарганцем (ФМн).

Исходные сплавы готовили по известной технологии [3] в высокочастотной печи ОКБ-8020. Содержание компонентов в сплаве варьировали (в мас. %): никель 45÷49, алюминий 50, ФМн 1,0÷5,0. Катализаторы получали из 1,0 г сплава путем выщелачивания его 20 %-ным водным раствором гидроксида натрия на кипящей водяной бане в течение 1 часа. Опыты по изучению активности катализаторов проводили в автоклаве Вишневого объемом 250 мл при интенсивном перемешивании реакционной среды. Продукты гидрирования анализировали на хроматографе «Хром-3» по разработанной ранее [4] методике.

Т а б л и ц а 1

Гидрирование бензола на модифицированных никелевых катализаторах

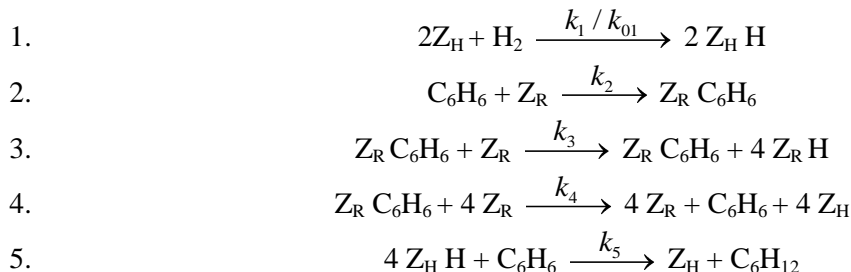
Кол-во модиф. добавки, масс. %	Выход циклогексана (%) во времени (мин)			
	10	20	40	60
1,0 ФМн	15,4	37,4	68,5	77,6
3,0 ФМн	16,7	45,8	84,9	100,0
5,0 ФМн	16,0	38,3	79,7	89,9

Результаты исследования каталитических свойств полученных катализаторов, отраженные в таблице 1, показывают, что промотированные катализаторы в изученных нами условиях проявляют

высокую активность по циклогексану, скорость образования последнего зависит от количества добавки ферросплавов. Наибольшую активность проявляет катализатор из сплава с 3 масс. % ФМп. Выход циклогексана на нем при 160 °С и 4 МПа на 60 минуте гидрирования составляет 100 %.

Термодесорбционные исследования адсорбции водорода на никель-марганцевом катализаторе свидетельствуют о наличии трех форм адсорбированного водорода. Данные типы связанного водорода отличаются энергией связи. Авторы [5] обнаружили, что гидрирование бензола на катализаторе Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> осуществляется слабо связанным водородом.

Тогда можно предложить следующую схему механизма гидрирования бензола до циклогексана:



В данной схеме гидрирования бензола учтены экспериментальные данные о том, что на поверхности никельсодержащих катализаторов присутствует прочносвязанный водород, адсорбирующийся в диссоциативной форме [6].

Исходя из закона действующих масс и условий стационарности получена зависимость скорости реакции гидрирования от концентрации бензола при постоянной концентрации водорода:

$$r = \frac{k_3 k_4 k_5 m (k_3 - k_2 C) C}{k_3 (k_4 k_5 m + k_3 (C / k_5 + k_4))}, \quad (1)$$

где  $C$  — концентрация бензола;

$$m = k_1 / k_{01} C_{\text{H}}^{0.5} / (1 + b C_{\text{H}}^{0.5}), \quad (2)$$

где  $k_i$  — константы соответствующих стадий;  $C$  — концентрация бензола (ммоль/л);  $m$  —  $b C_{\text{H}}^{0.5} / (1 + b C_{\text{H}}^{0.5})$ ;  $b = k_1 / k_{01}$ ;  $C_{\text{H}} = 50$  ммоль/л.

Оптимизация величин констант скоростей показала, что экспериментальные результаты лучше всего согласуются с расчетом при значениях констант:  $k_1/k_{01} = 0,064$ ;  $k_2 = 0,965$ ;  $k_3 = 6 \cdot 10^7$ ;  $k_4 = 4,31$ ;  $k_5 = 0,021$ .

Таким образом, результаты кинетических исследований подтверждают сделанное предположение о том, что реакция гидрирования бензола на поверхности Ni-ФМп катализатора осуществляется за счет диссоциативно адсорбированного бензола и водорода.

Далее провели оптимизацию условий протекания процесса гидрирования бензола на никелевых катализаторах, модифицированных ферромарганцем. Оптимум условий определяли по математической модели объекта исследования в виде полиномиального уравнения [5]:

$$Y = k a_0 + \sum a_i X_i + \sum \sum X_i X_j + \sum a_{ii} X_i^2, \quad (3)$$

где  $k$  — количество факторов;  $X$  — изменяемые факторы;  $a_0, a_{ij}, a_{ii}$  — коэффициенты уравнения регрессии;  $Y$  — переменная состояния (функция отклика).

Наиболее часто используются два типа центрального композиционного планирования — ортогональное и рототабельное. Более надежным способом получения полинома второго порядка является рототабельное планирование, основанное на постоянстве дисперсий в опытах, равноудаленных от центрального опыта, которое и использовалось в настоящей работе.

В результате предварительных экспериментов были выделены три основных фактора, оказывающих влияние на процесс гидрирования бензола в циклогексан:

- $X_1$  — продолжительность процесса, мин;
- $X_2$  — температура процесса, °С;
- $X_3$  — давление водорода в процессе, МПа.

Натуральные значения факторов приведены в таблице 2.

Натуральные значения факторов

Наименование	Факторы		
	$X_1$ , мин	$X_2$ , °С	$X_3$ , МПа
Нулевой уровень $X_0$	60	110	7
Интервал варьирования	20	30	3
Верхний уровень (+1)	80	140	10
Нижний уровень (-1)	40	80	4
Уровень $+\alpha$ , (+2)	100	170	13
Уровень $-\alpha$ , (-2)	20	50	1

Для сопоставления математической модели исследуемого процесса на основе экспериментальных данных, полученных в соответствии с рабочей матрицей планирования, анализа этой модели и её оптимизации, проведено:

- определение ошибки опыта для расчета линейного регрессионного уравнения;
- расчет линейного регрессионного уравнения;
- расчет уравнения регрессий второго порядка;
- поиск оптимальных значений факторов на основе уравнения регрессий второго порядка.

В результате обработки экспериментальных данных на ЭВМ было получено уравнение регрессий второго порядка, описывающее выход циклогексана из бензола на модифицированном катализаторе, которое имеет вид:

$$Y = 91,6 + 0,135X_1 + 2,031X_2 - 3,415X_3 - 4,14X_1X_2 - 0,235X_2X_3 + 0,371X_1^2 - 0,263X_2^2 + 1,271X_3^2. \quad (4)$$

По полученному регрессионному уравнению были рассчитаны оптимальные значения факторов методом координатного спуска, приведенные в таблице 3. Данный метод заключается в поочередном поиске максимума: по координате  $X_1$ , затем  $X_2$  и  $X_3$ .

Т а б л и ц а 3

Оптимальные значения факторов

Факторы	Единица измерения	Значение
Продолжительность процесса	мин	64
Температура	°С	147
Давление	МПа	5

Таким образом, определены основные факторы, влияющие на процесс гидрирования бензола на модифицированных никелевых катализаторах, и найдены их оптимальные значения.

Известно, что наиболее эффективным способом получения высокоактивных селективных и стабильных скелетных никелевых катализаторов является модифицирование Ni-Ренея введением добавок в NiAl сплавы [6]. Модифицирующие металлы в сплавах формируют новые дополнительные алюминиды, изменяют фазовый состав выщелоченных катализаторов. Так, например, введение в NiAl сплавы Ti, Cr, Fe, Mn, Zr, W способствует образованию, наряду с известными алюминиды NiAl<sub>3</sub>, Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>, тройных соединений состава: Ni<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>Al<sub>z</sub>, NiAl<sub>5</sub>Mo<sub>10</sub>, FeNiAl<sub>10</sub>, ZrNiAl<sub>4</sub>, NiTaAl [7, 8]. Кроме того, в системах Ni – 50 % Al – Fe железо образует твердые растворы хрома с никелем, присутствие которых в катализаторе приводит к возникновению новых активных центров [9].

Следует отметить, что в литературе недостаточно освещено влияние ферросплавов на физико-химические свойства сплавных алюмо-никелевых катализаторов. В связи с этим нами исследовано влияние ферромарганца на фазовый состав и структуру алюмо-никелевых катализаторов. Из таблицы 4 видно, что модифицирующие добавки ферромарганца 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 ( $\Phi_x$ ), пока еще не расшифрованные.

Катализаторы состоят из скелетного никеля  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> и  $\Phi_x$ . Модифицирующие добавки не влияют на параметр кристаллической решетки никеля, но значительно размельчают его кристаллы (до 4,5 нм), увеличивают удельную поверхность катализатора до 112 м<sup>2</sup>/г.

## Характеристика алюмо-никелевых сплавов и катализаторов с добавками ферромарганца

Модифицирующие добавки, масс. %	Сплавы					Катализаторы		
	Площадь фаз, %			$\Phi_X$	NiAl Ni <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>	Параметр кристал. решетки ( <i>a</i> ), нм	Размер кристалла ( <i>L</i> ), нм	Удельная поверхность ( <i>S</i> ), м <sup>2</sup> /г
	NiAl <sub>3</sub>	Ni <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>	Al+NiAl <sub>3</sub> эвтектика					
Ni – 50 % Al – ФМп								
1–5	45	39	11	9	1,32	0,353	4,5	112

Из таблицы 5, в которой отражены полученные нами результаты анализа химического состава исходных сплавов и катализаторов методом локального рентгеноспектрального анализа на микроанализаторе «САМЕВАХ», видно, что химический состав 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  $\Phi_X$  неизвестного состава.

## Результаты рентгеноспектрального микроанализа химического состава исходных сплавов и катализаторов

Состав	Образец	Содержание компонента, % масс		
		Ni	Al	Me
Ni – Al – 5 % ФМп	Шихта	45,0	50,0	5,0
	Сплав	44,23	50,8	4,87
	Катализатор	78,7	10,8	9,5

Таким образом, результаты исследования фазового и химического составов и структуры никелевых сплавов и катализаторов показали, что введение в качестве модифицирующей добавки ферросплав-ферромарганец влияет на соотношение NiAl<sub>3</sub>/Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> в сплавах, величину кристаллов, увеличивает размеры частиц катализаторов и их удельную поверхность. Исследуемые легирующие металлы практически не растворяются в щелочи и находятся в катализаторе в растворенных состояниях. Все эти изменения, в конечном счете, благоприятно влияют на каталитические свойства модифицированных никелевых катализаторов в реакции гидрирования бензола до циклогексана.

## References

1. Production of caprolactam / Ed. V.N.Ovchinnikov. — Moscow: Chemistry, 1977. 264 p.
2. Utelbaeva B.G., Kedelbaev B.Sh., Sultanov P.A. Use of waste of metallurgical plants reprocessing at reduction of organic compounds // Science and Education in Southern Kazakhstan. Series Chem. and Chem. Eng. — 1998. — № 6(15). — P. 158–160.
3. Hisametdinov A.M., Bizhanov F.B., Sokolsky D.V. // Proceedings of Kazakh SSR Sci. Acad. — 1967. — № 6. — P. 18–26.
4. Zanozina P.P., Sokolsky D.V., Zhanabaev B.J. Adsorption and hydrogenation of arenes on metals VIII-group. — Alma-Ata: Nauka, 1985. — 231 p.
5. Ruzyn L.P., Slobodchikova R.I. Planning an experiment in chemistry and technology. — M.: Chemistry, 1980. — 273 p.
6. Thomas C. Industrial catalytic processes and efficient catalysts. — M.: Mir, 1973. — 385 p.
7. Fasman, A.B., Raikin F.I. Modification of Raney nickel catalyst additives of transition metals // J. Physical Chemistry. — 1976. — Vol. 50. — № 7. — P. 1720–1724.
8. Pryakhina L.M., Myasnikov K.P., Markov V.Y., Barnashova V.V. Investigation of the ternary system molybdenum-nickel-aluminium diagram of the metal systems. — M.: Nauka, 1971. — P. 112–116.
9. Hisametdinov A.M., Omar A.K., Sokol D., Bizhanov F.B. Research of phase composition and structure of the alloy catalysts // Abstracts of the II-Union Conference on the hydrogenation of fats, sugars and furfural. SKSU. M.Auezov. — Shymkent, 1968. — P. 60–68.