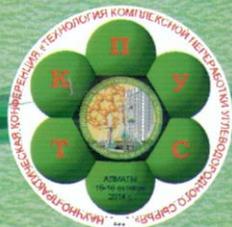


ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ  
ӘЛ-ФАРАБИ АТЫНДАҒЫ ҚАЗАҚ ҰЛТТЫҚ УНИВЕРСИТЕТІ  
ЖАҢА ХИМИЯЛЫҚ ТЕХНОЛОГИЯЛАР МЕН МАТЕРИАЛДАР ҒЫЛЫМИ-ЗЕРТТЕУ ИНСТИТУТЫ



Профессор Ж.Қ. Қайырбековтің  
70 жылдығына арналған

**«КӨМІРСУТЕКТІ ШИКІЗАТТАРДЫ КОМПЛЕКСТІ  
ӨНДЕУДІҢ ТЕХНОЛОГИЯСЫ»** атты  
халықаралық ғылыми-практикалық конференция

**МАТЕРИАЛДАРЫ**

*15-16 қазан 2014 жыл*



**МАТЕРИАЛЫ**

международной научно-практической конференции  
**«ТЕХНОЛОГИЯ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ  
УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ»**,  
посвященной 70-летию профессора Ж.К. Кайырбекова

*15-16 октября 2014 года*



**MATERIALS**

of the International scientific and practical conference  
dedicated to the 70th anniversary of professor Zh.K. Kairbekov

**«TECHNOLOGY OF HYDROCARBON RAW MATERIAL  
COMPLEX PROCESSING»**

*October 15-16, 2014*

Г.К. Василина<sup>1</sup>, Р.М. Мойса<sup>2</sup>, А.И. Купчишин<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы

<sup>2</sup>Научно-исследовательский институт новых химических технологии и материалов,  
Казахстан г. Алматы

<sup>3</sup>Казахский национальный педагогический университет им. Абая, Казахстан. г.  
Алматы

v\_gulzira@mail.ru

## **ВЛИЯНИЕ РАДИАЦИОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА АКТИВНОСТЬ ПРИРОДНОГО ЦЕОЛИТА В ПРОЦЕССЕ ГИДРИРОВАНИЯ ТОЛУОЛА**

Изучено влияние электронного облучения, природы промотирующей добавки и носителя на активность катализатора на основе цеолита месторождения Шанканай в процессе гидрирования толуола. Установлено, что предварительное радиационное облучение синтезированных цеолитсодержащих катализаторов приводит к заметному увеличению их активности. Дополнительное введение в радиационно-модифицированные Со-, Мо-цеолитсодержащие катализаторы, нанесенные на оксид алюминия, никеля приводит к увеличению степени конверсии и проведению процесса в более мягких условиях.

***Ключевые слова:** Гидрирование толуола, цеолитсодержащие катализаторы, облучение катализаторов, природный цеолит, цеолит месторождения Шанканай.*

### **Введение**

Гидрирование ароматических углеводородов представляет собой важный нефтехимический процесс, который направлен, в частности, на повышение качества топлив, имеющих ограничения по содержанию ароматических соединений. Указанное ограничение связано с тем, что повышенное содержание ароматических углеводородов ухудшает экологические и технические характеристики топлив: увеличивается склонность к нагарообразованию, повышаются выбросы твердых частиц в атмосферу. Кроме того ароматические углеводороды обладают высокой токсичностью. В связи с этим при производстве дизельных топлив все больший интерес вызывают такие процессы, как гидроочистка, гидродеароматизация и гидрооблагораживание. В этом процессе применяют нанесенные металлические или сульфидные катализаторы. При этом сульфиды Ni-Mo, Ni-W или Со-Mo на оксиде алюминия предпочтительнее используют для гидрирования сырья, содержащего заметные количества соединений серы и азота, тогда как нанесенные Pt, Pd, Ir, Ru или Rh катализаторы стабильно работают только в отсутствие серосодержащих соединений [1, 2]. В ряду сульфидных катализаторов наибольшей активностью обладают Ni-содержащие системы.

В настоящей работе изучено влияние электронного облучения, природы промотирующей добавки (Со, Мо, Ni-Со, Ni-Mo) и носителя (оксид алюминия, бентонит) на активность катализаторов на основе природного цеолита месторождения Шанканай в процессе гидрирования толуола.

### **Эксперимент**

Образцы катализаторов на основе цеолита месторождения Шанканай синтезировали по методике [3]. Получение промотированных катализаторов осуществляли пропиткой высушенного цеолита расчетным количеством водных растворов солей молибдена

$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , кобальта  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и никеля  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Количество промотирующих добавок составляло 2 масс. %.

Обработку образцов осуществляли на линейном ускорителе электронов ЭЛУ-6 с энергией 6 МэВ в инертной среде.

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 100–200<sup>0</sup>С; скорость подачи сырья составляла 0,05 мл/мин. Соотношение  $\text{H}_2$ :сырье - (1:10). Перед опытом катализатор восстанавливали водородом при температуре 500<sup>0</sup>С в течение 5 часов.

Качественный и количественный состав жидких продуктов процесса гидрирования проводили газохроматографическим методом на газовом хроматографе–HP 5890 серии П с масселективным детектором HP 5972 Hewlett–Pachard.

### Результаты и их обсуждение

Синтезированные катализаторы, вне зависимости от природы промотирующей добавки (Co, Mo) и носителя (оксид алюминия, бентонит), не проявили заметной активности в процессе гидрирования толуола в температурном интервале 100-200<sup>0</sup>С (рисунок 1). Степень конверсии толуола не превышает 40 %.

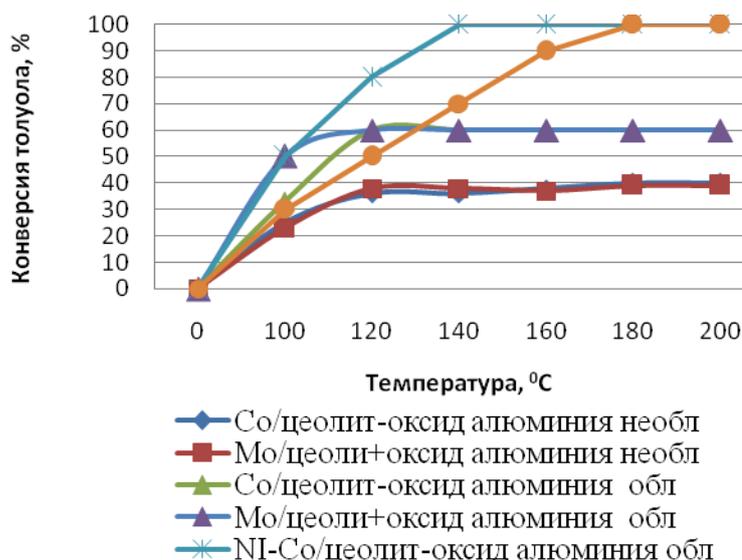


Рисунок 1 – Влияние радиационного облучения на конверсию толуола в процессе гидрирования на цеолитсодержащих катализаторах

Предварительное электронное облучение образцов дозой 100 Мрад в токе аргона приводит к увеличению активности катализаторов, нанесенных на оксид алюминия. Конверсия толуола при температуре 110<sup>0</sup>С увеличивается с 40 % для необлученных (необл) образцов до 60 % для катализаторов, прошедших облучение электронным пучком.

Менее заметный эффект увеличения степени конверсии толуола для синтезированных катализаторов наблюдается на образцах, нанесенных на бентонит. Полученные закономерности по влиянию природы носителя (бентонит и оксид алюминия) на степень конверсии толуола в присутствии Co- и Mo-цеолитсодержащих катализаторов вероятно обусловлены тем, что кратковременная радиационно-термическая обработка оксида алюминия не приводит к изменению структуры активной поверхности. Важной характеристикой состояния поверхности носителя является Льюисовская кислотность. Согласно [4], кратковременная радиационно-термическая обработка оксида алюминия не приводит к изменению концентрации Льюисовских кислотных центров на поверхности

оксида алюминия, в то время как на бентоните она уменьшается при этих же условиях радиационной обработки.

Дополнительное введение 2 % никеля в Со- и Мо-цеолитсодержащие катализаторы, нанесенные на оксид алюминия и бентонит и подвергнутые предварительному радиационному модифицированию при 100 МРад приводит к увеличению активности изученных катализаторов. Степень конверсии толуола в присутствии промотированных цеолитсодержащих катализаторов никелем достигает 100 %. Кроме этого, следует отметить, что 100 %-ная конверсия толуола на радиационно-модифицированном Ni-Co-цеолитсодержащем катализаторе, нанесенном на оксид алюминия достигается в более мягких условиях (140 °С), в то время как на Ni-Mo-содержащем образце – 100 %-ная конверсия достигается только при температуре 170 °С.

Таким образом, дополнительное промотирование радиационно-модифицированных Со- и Мо-цеолитсодержащих катализаторов никелем приводит к увеличению степени конверсии и проведению процесса в более мягких условиях. Наибольший эффект наблюдается на радиационно-модифицированном образце Со-цеолитсодержащего катализатора, дополнительно модифицированного 2 % никеля.

Далее нами было изучено влияние объемной скорости подачи толуола на степень его конверсии. Эксперименты были проведены при оптимальной температуре для каждой каталитической системы. Экспериментальные данные приведены на рисунке 2.

Как видно из рисунка 2, наибольшая степень конверсии толуола (100 %) для всех синтезированных каталитических систем, независимо от природы промотирующей добавки, достигается при объемной скорости подачи сырья 0,7 ч<sup>-1</sup>.

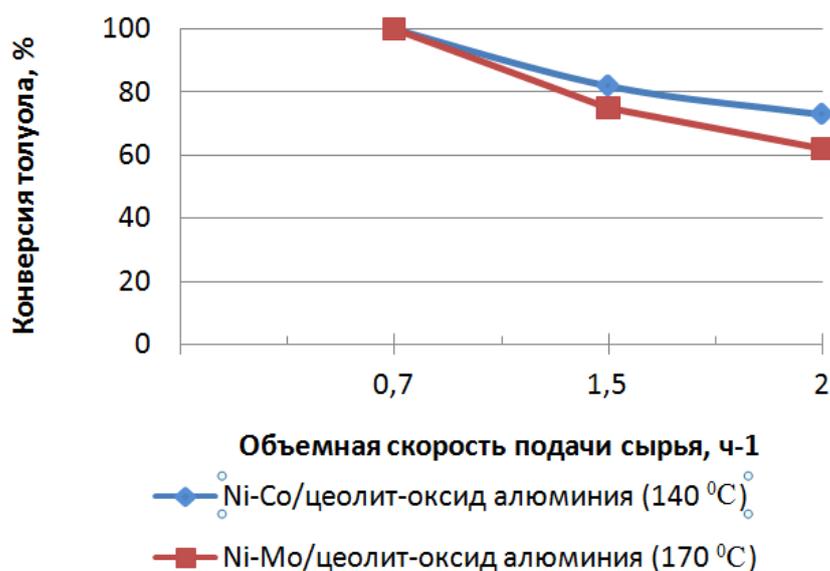


Рисунок 2 – Влияние объемной скорости подачи сырья на конверсию толуола в процессе гидрирования на цеолитсодержащих катализаторах при оптимальных температурах

Таким образом, температура процесса гидрирования толуола определяется природой промотирующей добавки. Применение каталитической системы Ni-Co-цеолит/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> позволяет проводить процесс с 100 %-ной конверсией при температуре 140 °С, в то время как на Ni-Mo-цеолит/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 100 %-ная конверсия толуола достигается при 170 °С.

### Заключение

Таким образом, установлено, что предварительное радиационное облучение синтезированных цеолитсодержащих катализаторов приводит к заметному увеличению их активности. Дополнительное введение в радиационно-модифицированные Со-, Мо-

цеолитсодержащие катализаторы, нанесенные на оксид алюминия, никеля приводит к увеличению степени конверсии от 60 до 100 %. Температура процесса гидрирования толуола определяется природой промотирующей добавки. 100 %-ная степень конверсии толуола достигается в присутствии каталитических систем: Ni-Co-цеолит/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  при температуре 140 °С, Ni-Mo-цеолит/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 170 °С. Показано, что объемная скорость подачи сырья не зависит от природы промотирующей добавки и 100 %-ная степень конверсии толуола достигается при 0,7 ч<sup>-1</sup>.

### 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. Kralik M., Turakova M., Macak I., Wenchich S. Catalytic Hydrogenation of Aromatic Compounds in the Liquid Phase // J. Chem. Chem. Eng. – 2012. – Vol. 6. – P. 1074-1082.
3. Мойса Р.М., Василина Г.К., Жубанов К.А. О формировании кислотных центров катализаторов ароматизации на основе модифицированных природных цеолитов // Вестник КазНУ, серия химическая. – 2009. – №3(55). – С. 163-168.
4. 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.

Г.К. Василина, Р.М. Мойса, А.И. Купчишин

### ТОЛУОЛДЫ ГИДРЛЕУ ПРОЦЕСІНДЕ ТАБИҒИ ЦЕОЛИТТІҢ БЕЛСЕНДІЛІГІНЕ РАДИАЦИАЛЫҚ СӘУЛЕЛЕУДІҢ ӘСЕРІ

Толуолды гидрлеу процесінде Шанқанай кен орнының цеолиті негізіндегі катализатордың белсенділігіне электрондық сәулелендірудің, промоторлаушы қоспаның және тасымалдығыш табиғатының әсері зерттелді. Синтезделген цеолитқұрамды катализаторларды алдын ала сәулелендіру олардың белсенділігін едәуір арттыратыны анықталды. Алюминий оксидіне отырғызылған радиациялық модифицирленген Со-, Мо-цеолитқұрамды катализаторларға никельді қосымша енгізу айналу дәрежесін арттырады және процестің жұмсақ шарттарда жүретіне әкеледі.

**Түйін сөздер:** Толуылды гидрлеу, цеолитқұрамды катализаторлар, катализаторларды сәулелеу, табиғи цеолит, Шанқанай кен орыны цеолиті.

G.K. Vasilina, R.M. Moisa, A.I. Kupchishin

### INFLUENCE OF IRRADIATION ON THE ACTIVITY OF NATURAL ZEOLITE IN THE PROCESS OF TOLUENE HYDROGENATION

The influence the electron irradiation, the nature of promoting additive and a carrier on activity of Shankanay zeolite catalyst in the toluene hydrogenation. It was established, that the preliminary irradiation of synthesized zeolite catalysts leads to an appreciable increase in their activity. Additional introduction in radiation-modified Co-, Mo-zeolite catalysts supported on aluminum oxide of nickel leads to increased the degree conversion and carrying out the process in milder conditions.

**Keywords:** Toluene hydrogenation, zeolite catalysts, the irradiation of catalysts, natural zeolite, Shankanay zeolite