

Au-Rh /ASA катализаторын дайындау әдісінің бензолды гидрлеу реакциясына әсері

Аңдатпа. Бензол мен толуолдың жоғары меншікті бетке ие аморфты синтетикалық алюмосиликат (ASA, саудалық атауы Siral-40) тасымалдағышына отырғызылған родий және алтын катализаторын қолданып, этанолда, сутек қысымында гидрлену нәтижесі салыстырылды. Катализаторлар екі түрлі әдіспен дайындалды: ылғал сыйымдылығы бойынша сіңіру және коллоидтық әдіс. Сондай-ақ, катализаторлар сіңіру арқылы екі нұсқада дайындалды: родий мен алтын тұздарын бір уақытта сіңіру және алдымен бір металдың тұзын, содан кейін екінші металды ретімен сіңіру. Катализаторлар индуктивті байланысқан плазма-оптикалық эмиссиялық спектроскопия (ICP-OES) әдісімен зерттелді. Бензолды селективті гидрлеу үшін ылғал сыйымдылығы бойынша сіңіру арқылы дайындалған катализаторлар ең тиімді екендігі анықталды. Катализатордың белсенділігі катализатор бетіндегі бензол мен толуолды белсендіру үшін қатетті родий мөлшеріне байланысты. Коллоидтық әдіспен дайындалған катализаторларда белсенді родий металы кеуектердің ішіне еніп, алтын катализатордың бетінде қалатындықтан оның белсенділігі төмен, ал сіңіру арқылы дайындалған катализаторлардың бетіндегі родий мөлшері теориялық мүмкіндікке жақын. Аталмыш соңғы катализаторда толуол қатысында бензолды гидрлеудің селективтілігі 84% құрайды.

Түйін сөздер: бензин, бензол, толуол, родий, алтын, катализатор, гидрлеу.

DOI: <https://doi.org/10.32523/2616-6771-2021-136-3-35-44>

Кіріспе

Соңғы жылдары бензиннің құрамындағы бензолдың улылығын төмендету сынды экологиялық мәселеге байланысты бензолды гидрлеу реакциясы жаңаша маңыздылыққа ие болып келеді. Мұның себебі, бензин автокөліктердің қозғалтқыштарында шала жанғанда концерогенді зат бензиопирен түзілетіндігінен екендігі белгілі. Бензиннің сапасына байланысты қойылып отырған Еуро-стандарттары 1992 жылы күшіне енген Еуро -1 ден басталып 2015 жылғы Еуро-6 дейін алты сатыдан тұрады. 2018 жылдың 1 қаңтарынан бастап Қазақстанда К4 (Еуро-4) экологиялық класынан төмен бензин мен дизель отынын өндіруге және сатуға тыйым салынатындығы жоспарланған [1]. Еуро-4 және Еуро-5 класты бензиннің құрамында бензол мөлшері 1%-дан аспау керек, бірақ олардың құрамындағы күкірт мөлшерінде айырмашылық бар, яғни Еуро-5 талабы бойынша күкірт мөлшері алдыңғысынан 5 есе төмендетілген (50ppm-нен 10 ppm-ге). АҚШ және Жапония сияқты дамыған елдерде Еуро-6 сатысы орындалып, қоршаған ортаға шығатын қалдықтар 99%-дейін төмендетіліп, өкпенің қатерлі ісігі, жүрек аурулары, демікпе қатарлы аурулар келетін қауіптер айтарлықтай төмендетілген [2].

Бензиннің сапасын аталған талаптарға сәйкестендіру үшін, жақын жылдардан бері көптеген зерттеушілер бензиннің құрамындағы бензолдың мөлшерін төмендету бағытында жасалған зерттеулерін ұсынуда [1-9]. [3] авторлары ароматты және нафтен көмірсутектерінің сақиналарын ашуды мотор отындарының сапасын жақсарту әдісі ретінде қарастырған. Бензиндерде ди - және триалкилциклогександар сияқты моноциклді қосылыстардың ашылуы жоғары октаңды компоненттерді (C₇–C₁₀ изопарафиндерді) синтездеуге мүмкіндік беретіндігін анықтаған. Зерттеушілер сақиналарды ашу үшін оксид және цеолит негізіндегі катализаторларды қолданған. [4] авторлары бензол, толуол және ксилол (БТК) қоспасындағы

бензолды әртүрлі көміртек катализаторларда, 130~190°C, сутектің қысымы 2,3 ~5,2 Па және бензолдың мөлшері 2 ~8 (көлем) % диапазон аралықтарында гидрлеген. Нәтижесінде Ni-графен үшін ең жоғары белсенділік 190 °C кезінде байқалған, конверсиясы 94% - дан асқан. Циклогексанға ең жоғары селективтілік (> 60%) 170 °C температурада Ni/ белсендірілген көмір катализаторында байқалған. Күш-заңы және Лэнгмюр- Хиншельвуд моделдері арқылы кинетикалық параметрлерін анықтау нәтижесінде, алынған мәндер бұл екі моделге де сәйкес келген. [5] авторлары катализатор ретінде церий оксидіне отырғызылған родий(0) нанобөлшектерін (Rh NPs/CeO₂) қолданып, бөлме температурасында таза бензолды гидрлеген. Бұл катализатор ылғалды ортада церий тотығының бетінде Rh³⁺ ионын тотықсыздандыру арқылы алынған. Rh NPS/CeO₂ катализаторы бензолды жеңіл жағдайда гидрлеуде жоғары белсенділікке ие екендігі анықталған. Атап айтқанда, аталмыш катализатормен бензолды еріткішсіз ортада, сутек қысымы 3 бар және 25,0 ± 0,1°C жағдайында гидрлегенде айналым жиілігі (TOF Turnover frequency) 495 сағ⁻¹ мәнін көрсеткен. Rh NPS/CeO₂ катализаторы титан, цирконий және гафниймен салыстырғанда жоғары каталитикалық белсенділікке ие болған. [6] авторлары бензолды селективті гидрлеу үшін Al/ мезо-микрокеуекті гибрид материалына отырғызылған никель катализаторын қолданған. Никель отырғызылған композиттер ылғалды сіңдіру әдісімен дайындалған. Цеолиттің табиғатын, реакция температурасы және реактанттардың салыстырмалы қысымын анықтау мақсатында, катализаторлар Фурье-трансформациялық инфрақызыл спектроскопия, рентгендік ұнтақ дифракциясы, сканерлі электронды микроскоп (СЭМ) және N₂ адсорбция-десорбция әдістері арқылы сипатталған. Нәтижесінде, Al-MCF-цеолит гибридтеріне отырғызылған никель нанобөлшектері тиімді нәтиже көрсеткен. Сонымен қатар, Ni/Al-M-MOR катализаторы барлық температура аралығында (150 ~210°C) көрнекті белсенділік және жоғары селективтілікті көрсеткен. Ni/Al-M-13X 170°C жағдайында 83% селективтілікке ие болған. [7] Авторлары риформинг бензиннің құрамындағы бензолдың мөлшерін төмендету мақсатында, золь-гел әдісі арқылы никелді SiO₂, SiO₂-Al₂O₃, және Al₂O₃ тасымалдағыштарына отырғызып катализаторлар дайындаған. Катализатордың тиімділігін бағалау тәжірибесі 398–473 K және атмосфералық қысымда тұрақты қабатты үздіксіз микрореакторда, риформинг бензинінің ағынында жүргізілген. Катализаторлардың физика-химиялық қасиеттеріне Рентгендік дифракция (XRD), өрістің электронды эмиссиясы (FESEM), энергия-дисперстік рентген спектроскопиясы (EDS-map), H₂-адсорбциясы, және N₂ адсорбция/десорбциясы қатарлы әдістер арқылы талдаулар жасалған. Катализаторлардың белсенділігі H₂/бензол мольдік қатынасы және реакция жылдамдықтары арқылы сипатталған. Ni/SiO₂-b, Ni/SiO₂-c, және Ni/FDU12 катализаторлары 423 K температурасында бензол мөлшерін (көлем бойынша) 1 % -дан төмендеткен. Толуолдың ең жоғары конверсиясы Ni/MSA және Ni/Mil-53(Al) катализаторларында байқалған болса, бензолдың ең жоғарғы конверсиясы 423 K -де Ni/SiO₂ катализаторында жүзеге асқан. Төмен H₂/бензол қатынасы және кеңістік жылдамдығы жағдайында, бензол молекуласының гидрлену мүмкіндігі айтарлықтай жоғарылаған. Ni/SiO₂-c катализаторында селективті гидрлеу нәтижесінде RON мәні аздап төмендеген. [8]Авторлары биметаллды метал прекурсорларын беттің нөлдік заряд нүктесіне (PZC) салыстырмалы рН мәнін өзгерту арқылы қарама-қарсы зарядталған тасымалдағышқа (SiO₂) берік байланыстырылып, бір мезгілде күшті электростатикалық адсорбция (Co-SEA) арқылы дайындалған Pd-M/SiO₂ (M = Pt, Ni, Cu, Co) катализаторлары туралы мәліметтер ұсынған. Алынған катализатор бензол мен толуолды гидрлеу реакциясында сыналған, әрі аталмыш катализаторлар бір уақытта құрғақ сіңіру әдісі арқылы дайындалған катализаторлармен салыстырғанда жоғары айналым жиілігін (TOF) көрсеткен. Бұл Pd-M/SiO₂ бетіндегі көп мөлшердегі Pd δ⁺ электрон жетіспейтін аймақтарының болуынан, яғни бұл бөліктер электронға бай бензол және толуолға оңай адсорбцияланатындығынан деп межеленген. Сондай-ақ, бір мезгілде күшті электростатикалық адсорбция (Co-SEA) арқылы дайындалған катализаторлар жоғары тұрақтылыққа ие және алты ретке дейін қайта қолданылғанда белсенділігінде

айтарлықтай төмендеу болмайтындығын анықтаған [8]. Бірақ бұл мақалада катализатордың селективтілігін қарастыру көзделмеген.

Мақалада [9] аморфты синтетикалық алюмосиликат тасымалдағышына және титанның оксидіне отырғызылған родий-алтын биметалды катализаторларының (Au- Rh /ASA және Au- Rh / TiO₂) белсенділігін салыстыру нәтижесінде алдыңғы катализатордың белсенділігі TiO₂ -не отырғызылған катализаторға қарағанда біршама жоғары екендігін жазған болатынбыз. Сондай-ақ, коллоидтық және ылғалды сіңіру әдісімен дайындалған катализаторлардың белсенділігін салыстыра келе, сіңіру әдісімен дайындалған катализатордың белсенділігі мен селективтілігі жоғары екендігін мәлімдегенбіз.

Мақаламызда, ылғалды сіңірудің екі түрлі әдісімен, атап айтқанда, екі металды бірінен соң бірін ретімен (Au@Rh / ASA) сіңіру және қатар сіңіру әдістерімен және коллоидтық әдіспен дайындалған (Au+Rh/ASA) катализаторлардың сипаттамалардың және аталмыш катализаторлармен бензолды және толуолды гидрлеу реакцияларының нәтижелерін ұсынып отырмыз.

Зерттеу әдістемесі

Катализаторларды дайындау әдісі

Алтын-родий биметалдық катализаторы үшін тасымалдағыш ретінде Францияның Лион-1 университетінің Катализ және қоршаған ортаны қорғау институтында жасалған аморфты синтетикалық алюмосиликаты (ASA) қолданылды. Оның құрамдық қатынасы Al₂O₃ : SiO₂ = 60:40, алюминий және кремний оксидтерінің қосындысы 75 %, басқа оксидтер 25% дейін, көміртегі 0,2 %, темір оксидтері 0,01 %, натрий оксидтері 0,01 %, тығыздығы 250-450 г/л, дисперстілігі 50 мкм, БЭТ әдісімен анықталған меншікті беттік ауданы 500 м²/г және кеуек көлемі 0,90 см³/г. Синтетикалық аморфты алюмосиликаттар арасында ASA ең жоғары меншікті беттік ауданға және қышқылдыққа ие.

Катализаторды дайындаудан бұрын Siral-40 400°C температурада 4 сағат бойы қыздырылды. Салқындағаннан кейін күйдірілген силикагель толтырылған эксикаторда сақталды. Сиралдың белгілі бір мөлшерін петри ыдысына салып, ылғалдық сыйымдылығы негізінде паста пайда болғанға дейін су құйылды. Сиралдың қажетті мөлшері өлшеніп, оның көлемі анықталды. Сиралдың ылғал сыйымдылығына сәйкес су мөлшерінде родий мен алтын тұздарының (RhCl₃ және H₂AuCl₆) қажетті мөлшері ерітілді. Бір мезгілде сіңіру кезінде (Au+Rh/ASA арқылы таңбаланды) тұздар бірге ерітіліп, кезең-кезеңмен сіңіру кезінде (Au@Rh/ASA белгісімен көрсетіледі) су екі бөлікке бөлініп, жартысында родий тұзы, ал екінші жартысына алтынның тұзы ерітілді.

Коллоидтық әдісте поливинил спирті ПВС (Sigma Aldrich, M = 10000) тұрақтандырғыш және натрий боргидридi NaBH₄ тотықсыздандырғыш реагенттер ретінде пайдаланылды.

Реакция қоспасының құрамын анықтау әдістемесі

Гидрленген реакция қоспасының құрамы (бензол, толуол) хроматографиялық әдіспен зерттелді. Реакция қоспасын гидрлеу барысында жұмсалған сутегі көлемінің есептелген мөлшерін сіңіру кезінде бастапқы қосылыстар қалмайды, сондықтан сіңірілген сутектің гидрлеу қондырғысының бюреткасы арқылы өлшенген көлемі бастапқы заттың гидрленгендігінен толық мәлімет береді деп санаймыз.

Гидрлеу қондырғысы

Гидрлеу арнайы жоғары қысымды кинетикалық қондырғыда жүргізілді. Гидрлеу қондырғысы автоклав, бюретка және термостат қатарлы бөлшектермен жабдықталған. Реакцияны кез-келген белгіленген қысым (0,1-15,2МПа) және температурада жүргізуге, сондай-ақ,

бірлік уақыт ішінде сутектің жұтылу жылдамдығын өлшеуге мүмкіндік береді. Гидрлеу реакциясы автоклавтың ішінде жүргізілді, ол үшін катализатор, гидрленетін зат және еріткіш бір уақытта автоклавқа құйылып, қондырғы жүйесі үш рет сутек газымен үрленген соң толтырылады, термостат көмегімен жүйені қажетті температураға келтіріп алған соң араластырғыш және секундтық өлшегіш сағаты іске қосылып сутектің жұтылу мөлшері және жылдамдығы бюретка шкаласы арқылы анықталып отырады.

Біздің зерттеуіміздегі типтік реакциялар 40 атм, 80°C, этанолды еріткіш ете отырып гидрленетін заттың (бензол немесе толуол) 2 мл мөлшері қолданылу арқылы жүргізілді.

Нәтижелер мен талқылаулар

Сіңірудің екі түрлі әдісімен яғни екі металды бірінен соң бірін ретімен (Au@Rh /ASA) сіңіру және қатар сіңіру (Au+Rh/ASA) әдістерімен дайындалған катализаторлардың бетіндегі металдардың мөлшері индуктивті байланысқан плазма-оптикалық эмиссиялық спектрометр (ICP-OES) көмегімен анықталды. Спектрлер Лион - 1 университетінің катализ және қоршаған ортаны қорғау институтында түсірілді. Сондай-ақ, катализаторлардың бензиннің құрамындағы басқа ароматты қосылыстардың ішінен бензолды селективті гидрлеуге қабілеттілігін анықтау мақсатында, дайындалған катализаторлардың қасиеттері бензол мен толуолды гидрлеу реакциялары арқылы бағаланды.

Катализаторлардың сипаттамасы

Дайындалған катализаторлардың бетінің плазма-оптикалық эмиссиялық спектрометр (ICP-OES) арқылы анықталған құрамы төмендегі кестелерде көрсетілді.

Кесте 1

Коллоидтық әдіспен дайындалған катализатор бетінің құрамы

Катализатор	Au (%)		Rh (%)	
	Теориялық	Практикалық	Теориялық	Практикалық
Au@Rh/ASA	1,95	1,5	1,05	0,58
Au+Rh/ASA	1,95	1,83	1,05	0,63

Au@Rh/ASA катализаторының беттегі құрамын қарастырсақ, алтынның тұзынан (H_2AuCl_6) 1.95% алтынды тасымалдағыш бетіне отырғызған кезде, бетте 1.5% алтын анықталды, яғни алтынның 76,9 % мөлшері отырғызылды. Родийға келсек, оның хлорлы тұзынан ($RhCl_3$) 1.05% родийді отырғызғанда бетте 58% родий анықталды, яғни оның отырғызылған мөлшері 55.4%. Бұдан алтын мен родий атомдарының тасымалдағыштың ішкі кеуек беттеріне диффузияланғандығын көруге болады.

Au+Rh/ASA катализаторы, яғни алтын мен родий бір уақытта отырғызылған катализатор жөнінен айтқанда, катализатор бетінде 93.8% алтын және 60% родий анықталды. Бұл бір уақытта отырғызған кезде, металдардың тасымалдағыштың ішкі беттеріне (кеуектеріне) ену мөлшерінің азайғандығын көрсетеді. Мұны родий мен алтын иондарының мецелла қалыптастырып коллоид түзгендігінің әсерінен деп тұжырымдауға болады. Түзілген коллоид бөлшектерінің өлшемі олардың диффузиялану қабілетіне әсер етеді. атап айтқанда, родийдің таралу қабілеті алтыннан жоғары екендігін көруге болады.

2-кестеде тасымалдағыштың ылғал сыйымдылығы бойынша сіңдіру әдісі арқылы алынған катализаторлар бетінің плазма-оптикалық эмиссиялық спектрометр (ICP-OES) арқылы анықталған құрамы көрсетілген.

Кесте 2

Сiңдiру әдiсiмен дайындалған катализаторлардың бетiнiң құрамы

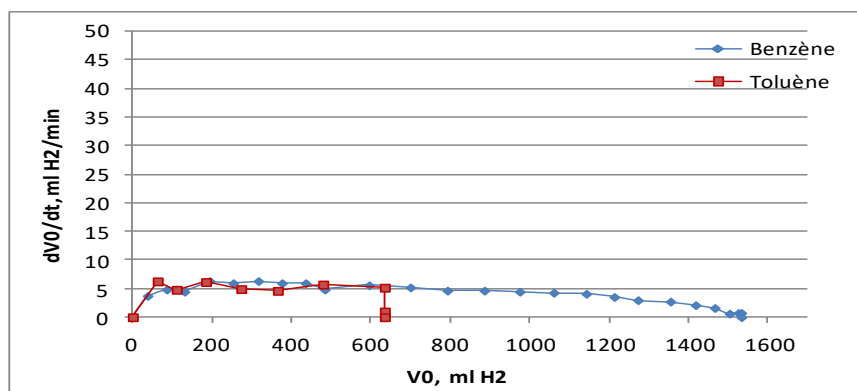
Катализатор	Au (%)		Rh (%)	
	Теорет.	Практик.	Теорет.	Практик.
Au@Rh/ASA	1,95	1,135	1,05	0,83
Au+Rh/ASA	1,95	1,335	1,05	0,88

Коллоидтық әдіспен дайындалған катализатормен салыстырғанда, тасымалдағыш бетіндегі родийдің мөлшері теориялық есептелген мөлшерге жақындайды. Атап айтқанда, тасымалдағыш бетінде 58,2% алтын анықталса, анықталған родийдің мөлшері 79,0% құрайды. Коллоидтық катализатор жағдайында, керісінше, беттегі алтынның мөлшері көп, ал родий ішкі бетке өткендігі байқалады.

Дайындалған катализаторларды қолданып бензолды және толуолды гидрлеу нәтижелері

Дайындалған катализаторлардың қызметіне бензолды және толуолды гидрлеу реакциялары арқылы талдау жасалды.

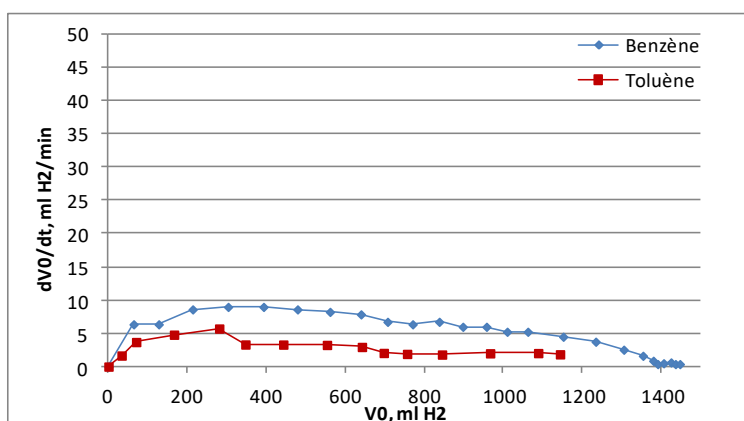
Келесі суреттен Au@Rh/ASA катализаторын қолданып этанолда бензол мен толуолды гидрлеу қисықтарын көруге болады. өзара жақын, яғни 5 мл Н₂/мин шамасында.



Сурет 1. Бензол мен толуолды коллоидтық әдіспен дайындалған Au@Rh/SIRAL-40, катализаторында гидрлеу қисығы, 40атм, 80°C, этанолда (2 мл бензол, 2 мл толуол)

Суреттен коллоидтық әдіспен дайындалған Au@Rh/ASA катализаторында этанолда бензол мен толуолды гидрлеу қисықтарының өзара жақын, яғни 5 мл Н₂/мин шамасында екенін көруге болады. Бұдан катализаторды қолданып бензолды селективті гидрлеу мүмкін емес екендігін тұжырымдауға болады.

Au+Rh/ASA катализаторымен бензол мен толуолды гидрлеу қисығы төмендегі 2-суретте көрсетілді.

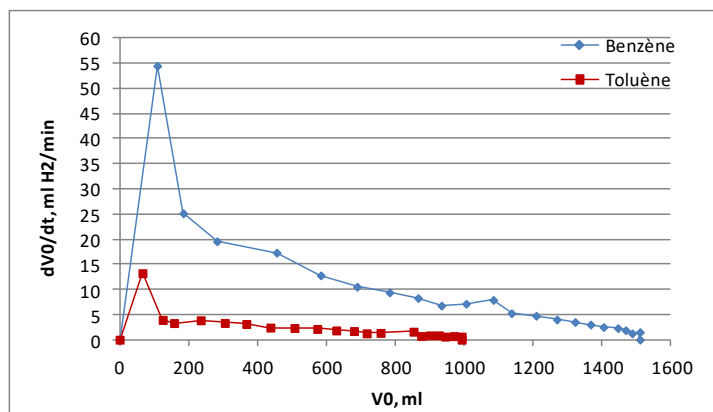


Сурет 2. Бензол мен толуолды коллоидтық әдіспен дайындалған Au+Rh/SIRAL-40, катализаторында гидрлеу қисығы, 40 атм, 80°C, этанолда (2 мл бензол, 2 мл толуол)

Коллоидтық әдіспен дайындалған Au+Rh/ASA катализаторын қолданып бензол мен толуолды гидрлеу қисықтарынан (2-сурет) бензолдың гидрлену жылдамдығы толуолдан шамалы жоғары болғанымен, селективтілігі төмен (66.7%).

Коллоидтық екі түрлі әдіспен дайындалған катализаторларды қолданып бензол мен толуолды гидрлеу қисықтарына талдау жасау нәтижесінде, бұл катализаторлар арқылы бензолды басқа ароматты қосылыстардың қатысында селективті гидрлеу мүмкін емес екендігі тұжырымдалды.

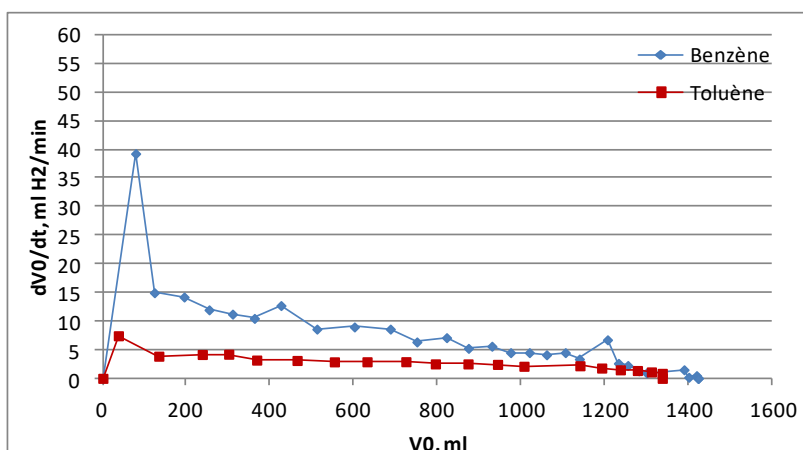
Ылғалды сіңіру әдісі арқылы дайындалған Au@Rh/ASA катализаторында бензол мен толуолды гидрлеудің кинетикалық қисығы төмендегі 3 -суретте көрсетілді.



Сурет 3. Бензол мен толуолды сіңдіру арқылы дайындалған Au@Rh/ASA катализаторында гидрлеу қисығы, 40 атм, 80°C, этанолда (2 мл бензол, 2 мл толуол)

Катализатордың белсенділігі (сурет-3) коллоидтық әдіспен алынған катализаторға қарағанда әлдеқайда жоғары. Гидрлеудің максималды жылдамдығы 55 мл H₂/мин - ге жетеді, ал стационарлық аймақта жылдамдық 25 – 10 мл H₂/мин. Сондай-ақ, толуолдың гидрлену жылдамдығы максималды 13, стационарлық 4 - 2 мл H₂/мин құрайды. Бұдан катализатор бетінде родий мөлшерінің көп болуы (кесте-2) катализатордың белсенділігі мен селективтілігін белгілейтіндігін көруге болады.

Au +Rh/ASA катализаторында бензол мен толуолды гидрлеу қисықтары төмендегі 4-суретте көрсетілді.



Сурет 4. Бензол мен толуолды сіңдіру арқылы дайындалған Au+Rh/ASA катализаторында гидрлеу қисығы, 40 атм, 80°C, этанолда (2 мл бензол, 2 мл толуол)

Сіңдіру арқылы дайындалған Au+Rh/ASA катализаторының бетінде 68,4% алтын және 83,8% родий бар (кесте-2). Бұл катализатордың белсенділігі (сурет -4) коллоидтық әдіспен дайындалған катализаторға қарағанда жоғары. Бензолды гидрлеудің максималды жылдамдығы 40 мл H₂/мин, стационарлық 15 – 7 мл H₂ / мин, ал толуолды гидрлеудің максималды жылдамдығы 7,5 және стационарлық 4-2 мл H₂/мин. Бензолды гидрлеудің селективтілігі 84,2% құрайды. Бұл нәтижелерден де катализатордың белсенділігі мен селективтілігін беттегі родий мөлшерінің жоғары болуы белгілеп тұрғандығын көруге болады.

Қорытынды

Коллоидтық екі түрлі әдіспен дайындалған катализатор да бензолды гидрлеу реакциясына қабілетсіз. Мұның себебі, родий тасымалдағыштарының ішкі кеуектеріне өтіп, бетте алтын көбірек қалып қоятындығынан деп тұжырымдалды. Ылғалды сіңірудің екі түрлі әдісін салыстырғанда, екі металды бірінен соң бірін ретімен (Au@Rh / ASA) сіңіру арқылы дайындалған катализаторда бензолдың гидрлену жылдамдығы 55мл/сек, толуолдың гидрлену жылдамдығы максималды 13мл/сек; қатар сіңіру (Au+Rh/ASA) әдісімен дайындалған катализаторда бензолдың гидрлену жылдамдығы максималды 40мл/сек, ал толуолдікі 7.5мл/сек, бензолдың гидрлену селективтілігі 84.2% құрады. Катализаторлардың белсенділігі дайындау әдісіне байланысты, яғни сіңіру әдісімен дайындалған катализаторларда бетте қалатын родийдің мөлшері біршама көбірек болуы катализатордың белсенділігін жоғарылатуға оң әсерін тигізетіндігі анықталды.

Әдебиеттер тізімі

1. «Автомобиль және авиациялық бензинге, дизель және кеме отынына, реактивті қозғалтқыштарға арналған отынға және мазутқа қойылатын талаптар туралы» [Электронный ресурс]. -URL: https://online.zakon.kz/Document/?doc_id=37822581#pos=3;-70 (дата обращения: 18.10.2021).

2. A technical summary of Euro 6/VI vehicle emission standards. [Электронный ресурс]. -URL: https://theicct.org/sites/default/files/publications/ICCT_Euro6/VI_standards (дата обращения: 06.2016).

3. Kustov, L.M. Opening of the rings of aromatic and naphthene hydrocarbons: A new way of improving the quality of fuels //Catal. Ind. -2011, -Vol. 3. -P. 358–369.
4. Mohammadian Z., Peyrovi M.H., Parsafard N. Catalytic performance and kinetics study of various carbonaceous supported nickel nanoparticles for atmospheric pressure competitive hydrogenation of benzene// Chemical Physics Letters. -2019. -Vol.71. – P.367- 374.
5. Akbayrak Serdar. Rhodium(0) nanoparticles supported on ceria as catalysts in hydrogenation of neat benzene at room temperature., Journal of Colloid and Interface Science. -2018. -Vol. 530. - P.459–464.
6. Mohammadian Zahra, Mohammad Hasan Peyrovi, and Nastaran Parsafard,. Activity and Stability Evaluation of Nickel Supported over Al-Meso-Microporous Hybrids in Selective Hydrogenation of Benzene // Chemistry Select. -2019. -4(37), 11116– 11120.
7. Peyrovi M.H., Rostamikia T., Parsafard N. Competitive Hydrogenation of Benzene in Reformate Gasoline over Ni Supported on SiO₂, SiO₂-Al₂O₃, and Al₂O₃ Catalysts: Influence of Support Nature //Energy & Fuels. - 2018. 32(11).
8. Jingyi Yanga, Yanping Fana , Zhong-Li Lic , Zhikun Pengb, Jing-He Yangc, Baozhong Liua , Zhongyi Liub. Bimetallic Pd-M (M = Pt, Ni, Cu, Co) nanoparticles catalysts with strong electrostatic metal-support interaction for hydrogenation of toluene and benzene //Molecular Catalysis. -2020. -Vol.492. -P. 110992.
9. Коңуспаев С.Р. , Шаймардан М., Коңуспаева З.С., Кребаева Л.У. Родий және родий-алтын отырылғызган катализаторлардың бензолмен толуолды гидрлеу реакциясындағы белсенділігі мен селективтігі// Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университетінің «Хабаршысы». - 2019, - Т.4. - №129. - С.38-46.

С.Р. Коңуспаев, А. Нурлан

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Влияние способа приготовления катализатора Au-Rh / ASA на реакцию гидрирования бензола

Аннотация. Проведено сравнительное гидрирование бензола и толуола в этаноле под давлением водорода на родии и золоте, нанесенных на аморфный синтетический алюмосиликат (ASA, торговое название Siral-40, с высокой удельной поверхностью), приготовленных двумя методами: пропиткой по влагоемкости и коллоидальным. Причем катализаторы пропиткой готовили в двух вариантах: одновременная пропитка солей родия и золота; поэтапная сначала соль одного металла, потом второго металла. Катализаторы аттестованы методом плазма-оптической эмиссионной спектроскопии, связанной с индуктивностью (ICP-OES). Показано, что наиболее приемлемыми для селективного гидрирования бензола оказались катализаторы, приготовленные пропиткой по влагоемкости. Активность катализатора зависит от количества родия на поверхности доступной поверхности для активации бензола и толуола. На катализаторах, приготовленных коллоидальным методом, активный металл родий уходит внутрь пор, а золото остается на поверхности, поэтому активность низкая, в то время как на катализаторах, приготовленных пропиткой количество родия на поверхности близко к теоретически возможному. Селективность гидрирования бензола в присутствии толуола на этом катализаторе составляет 84%.

Ключевые слова: бензин, бензол, толуол, родий, золото, катализатор, гидрирование.

S.R. Konuspaev, A. Nurlan

*Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan***Influence of the Au-Rh /ASA catalyst preparation method on the benzene hydrogenation reaction**

Abstract. Comparative hydrogenation of benzene and toluene in ethanol under hydrogen pressure on rhodium and gold supported on synthetic amorphous aluminosilicate (ASA, trade name is siral-40) with a developed surface area prepared by two methods: impregnation by using the incipient wetness technique and colloidal method. Moreover, the catalysts were prepared by impregnation in two versions: co-impregnation and sequential impregnation of rhodium and gold salts. The catalysts are characterized by inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy (ICP-OES) methods. It is shown that the catalysts prepared by impregnation according to the incipient wetness technique were the most acceptable for selective hydrogenation of benzene. The activity of the catalyst depends on the amount of rhodium on the surface of the available surface for the activation of benzene and toluene. On catalysts prepared by the colloidal method, the active metal rhodium goes inside the pores, and gold on the surface, so the activity is low, while on catalysts prepared by impregnation, the amount of rhodium on the surface is close to the theoretically possible amount. The selectivity of benzene hydrogenation in the presence of toluene on this catalyst is 84%.

Keywords: gasoline, benzene, toluene, Rhodium, gold, catalyst, hydrogenation.

References

1. Avtomobil zhane aviatsionnykh benziny, dizel zhane keme otynyna, reaktivty khozhgalkhyshtargha arnalghan otyngha zhane mazutkha khoiylatyn talaptar turaly [Requirements to Automobile and Aviation Gasoline, Diesel and Ship Fuel, Jet Engine Fuel and Furnace Boiler Oil] [Electronic resource]. Available at: https://online.zakon.kz/Document/?doc_id=37822581#pos=3;-70 (Accessed: 18.10.2011).
2. A technical summary of Euro 6/VI vehicle emission standards. [Electronic resource]. Available at: https://theicct.org/sites/default/files/publications/ICCT_Euro6/VI_standarts (Accessed: 06.2016).
3. Kustov L.M. Opening of the rings of aromatic and naphthene hydrocarbons: A new way of improving the quality of fuels, *Catal. Ind.*, 3, 358–369 (2011).
4. Mohammadian Z., Peyrovi M.H., Parsafard N. Catalytic performance and kinetics study of various carbonaceous supported nickel nanoparticles for atmospheric pressure competitive hydrogenation of benzene, *Chemical Physics Letters*, 71, 367-374 (2019).
5. Akbayrak Serdar. Rhodium(0) nanoparticles supported on ceria as catalysts in hydrogenation of neat benzene at room temperature., *Journal of Colloid and Interface Science*, 530, 459-464 (2018).
6. Mohammadian Zahra, Mohammad Hasan Peyrovi, and Nastaran Parsafard,. Activity and Stability Evaluation of Nickel Supported over Al-Meso-Microporous Hybrids in Selective Hydrogenation of Benzene, *Chemistry Select*, 4(37), 11116-11120 (2019).
7. Peyrovi M.H., Rostamikia T., Parsafard N. Competitive Hydrogenation of Benzene in Reformate Gasoline over Ni Supported on SiO₂, SiO₂-Al₂O₃, and Al₂O₃ Catalysts: Influence of Support Nature, *Energy & Fuels*, 32(11), 11432-11439 (2018).
8. Jingyi Yang, Yanping Fan, Zhong-Li Li, Zhikun Peng, Jing-He Yang, Baozhong Liu, Zhongyi Liu. Bimetallic Pd-M (M = Pt, Ni, Cu, Co) nanoparticles catalysts with strong electrostatic metal-support interaction for hydrogenation of toluene and benzene, *Molecular Catalysis*, 492, 110992 (2020).

9. Konuspayev S.R., Shaimardan M., Konuspayeva Z.S., Krebaeva L.U. Rodi zhane rhodi-altyн otyrghyzylghan katalizatorlardyng benzolmen toluoldy gidrleu reakciasyndaghy belsendiligi men selektivtiligi. [Activity and selectivity of the supported rhodium and rhodium-gold catalysts for hydrogenation of benzene and toluene], L.N. Gumilev atyndaghy Evrazija ulttykh universitetining Habarshysy [Bulletin of L.N. Gumilyov Eurasian National University], 4(129), 38–46 (2019). [in Kazakh]

Авторлар туралы мәліметтер:

Конуспаев С.Р. – х.ғ.д., физикалық химия, катализ және мұнайхимиясы кафедрасының профессоры, Аль-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Аль-Фараби көш., 71, Алматы, Қазақстан. E-mail: srkonuspayev@mail.ru.

Нурлан Ә. – физикалық химия, катализ және мұнайхимиясы кафедрасының PhD докторанты, Аль-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Аль-Фараби көш., 71, Алматы, Қазақстан. E-mail: annas-kz@mail.ru.

Konuspayev S.R. – Professor of the Department of Physical Chemistry, catalyst and petrochemistry, Al-Farabi Kazakh National University, 71 Al-Farabi ave., Almaty, Kazakhstan. E-mail: srkonuspayev@mail.ru.

Nurlan A. – Ph.D. student of the Department of Physical Chemistry, catalyst and petrochemistry, Al-Farabi Kazakh National University, 71 Al-Farabi ave., Almaty, Kazakhstan. E-mail: annas-kz@mail.ru.