

МЕХАНИЗМ СОПРЯЖЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ КОМПОНЕНТОВ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ $\text{Ni}/\text{HMOR}/\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ НА ГИДРОПРЕВРАЩЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

© 2024 г. С. И. Абасов^a, Е. С. Исаева^a, С. Б. Агаева^a, М. Т. Мамедова^a, А. А. Искендерова^a, А. А. Иманова^a

^aИнститут нефтехимических процессов им. Ю. Г. Мамедалиева Министерства науки и образования Азербайджана, Баку, Азербайджан

e-mail: memmedova-melahet@mail.ru

Поступила в редакцию 01.02.2024 г.

После доработки 20.05.2024 г.

Принята к публикации 22.05.2024 г.

Изучено гидропревращения бензола и толуола при атмосферном давлении, температуре 180°C, $\text{WHSV}=2\text{ч}^{-1}$ и $\text{H}_2/\text{ArU}=8$ в присутствии композиционного катализатора (КК) $\text{Ni}/\text{HMOR}/\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ состава. Конверсия бензола достигает 58.2%. Наличие алкильного заместителя повышает конверсию до 78.5%. Показано, что первичное превращение толуола протекает аналогично превращению бензола селективным гидрированием ароматического ядра, с последующей изомеризацией, с уменьшением цикла, и его гидрорасщеплением. Компоненты каталитической системы не активны в гидропревращении ароматических углеводородов. Возникновение синергизма гидрирующей активности КК связано сопряженным воздействием на реакцию индивидуально неактивных $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ и Ni/HMOR компонентов этой системы. Обсужден вероятный механизм гидрирования ароматических углеводородов. Предположено, что синергизм гидрирующей активности является следствием перевода реакции из радикальной в ионно-радикальную.

Ключевые слова: бензол, толуол, гидрирование, композитный катализатор, спиловер водорода, циклогексан, метилциклогексан, метилцикlopентан

DOI: 10.31857/S0044453724120077, **EDN:** EOMLPW

В связи с теоретической и практической значимостью гидрирования бензола и алкилбензолов этим реакциям уделено большое внимание [1, 2]. Гидрирование этих соединений, в основном, реализуют в избытке и высоком давлением водорода. Исследования в этом направлении продолжаются с участием катализаторов, представляющих собой нанесенные на различные носители моно- и биметаллодержащие системы [3–10]. Свободно радикальное гидрирование ароматического ядра в присутствии нанесенного металла, предположительно, реализуется посредством атомов водорода, находящихся в равновесии между металлом и носителем (эффект спиловера) [11].

Современные требования к автобензинам предполагают предельное сокращение в них содержания ароматических углеводородов при сохранении высокооктановых характеристик топлива, зависящих от концентрации этих соединений. Учитывая масштабы производства бензинов, применение избытка и высокого давления водорода для гидрирования ароматических углеводородов, содержащихся

в бензине риформинга, требуют дополнительных технических решений, что может значительно усложнить технологию получения топлива. Поэтому возникает проблема разработки новых каталитических систем способных гидрировать как ароматические компоненты топлива, так и изомеризовать их продукты в соответствующие высокооктановые соединения.

Известно, что каталитическая система, состоящая из сульфатированного диоксида циркония ($\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$) и оксида алюминия способна проводить реакции гидрирования и изомеризации различных углеводородов. Превращение углеводородов с участием этих систем зависит от соотношения компонентов и протекает при достаточно высоком давлении водорода и сопровождается гидрогенолизом [12, 13]. В отличие от этих исследований, в [14, 15] было показано, что применение композиционных каталитических систем, компонентами которых являются $\text{Co}(\text{Ni})/\text{H}$ -цеолит (MOR или MFI) и $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2(\text{SZ})$, позволяет подвергать прямогонный бензин и его смеси с пропан-бутановой

Таблица 1. Состав катализаторов

Катализатор	Состав компонентов в катализаторе*, %			
	Ni	HMOR	SO_4^{2-}	ZrO_2
Ni/HMOR	0.4	84.6	—	—
(SZ) SO_4^{2-} — ZrO_2	—	—	6	79
Ni/HMOR— ZrO_2	0.4	69.6	—	15
HMOR/ SO_4^{2-} — ZrO_2	—	70	2	13
Ni(HMOR)/ SO_4^{2-} — ZrO_2	0.4	69.6	2	13
Ni/ Al_2O_3 / SO_4^{2-} — ZrO_2	0.4	69.6	2	13

* Катализаторы содержат 15% Al_2O_3 в качестве связующего компонента.

фракцией в изомеризационно-диспропорционное гидропревращение посредством образования и расщепления бимолекулярного интермедиата при атмосферном давлении водорода в интервале температур 140–200°C. Продуктами этого превращения являются C_5 – C_6 -алканы разветвленного строения, обладающие высокооктановыми характеристиками.

Принимая во внимание, что условия превращения отмеченных алифатических углеводородов термодинамически приемлемы для гидрирования бензола и алкилбензолов, представляет интерес исследовать возможность гидропревращения этих соединений в присутствии подобных катализитических систем в условиях близких к условиям превращения изомеризационно – диспропорционного превращения смесей прямого бензина с пропан-бутановой фракцией.

В настоящем сообщении приведены результаты подобного исследования гидропревращений бензола и толуола в присутствии композиционной катализитической системы Ni/HMOR/ SO_4^{2-} — ZrO_2 и ее компонентов и обсужден возможный механизм сопряженного воздействия компонентов катализитической системы на гидрирование ароматического ядра.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Превращение бензола, толуола и циклогексана (ЦГ) изучали в присутствии композиционного катализатора Ni/HMOR/ SO_4^{2-} — ZrO_2 состава (мас. %): сульфатированный диоксид циркония (SZ)-15; Ni-0.4; H-MOR или Al_2O_3 -69.6, связующий алюмогель-15 – и на их отдельных компонентах,

синтезированных по методике (табл. 1), ранее использованной для изучения превращения прямого бензина в C_5 – C_6 -алканы [15].

Модифицированный цеолитный компонент композиционного катализатора готовили путем выдержки декатионированного HM (Si/Al=17) в растворе нитрата никеля заданной концентрации в течении 24 ч. с последующим выпариванием водной фазы, сушкой при 120 и 350°C (3 ч) и 550°C (5 ч) и обработкой в токе водорода (40 мл мин⁻¹, 3 ч) при 380°C.

Синтез компонента SZ проводили путем гидролиза ZrOCl_2 , взятого в заданном количестве, 25%-ным раствором аммиака при pH, равном 8–9. С этой целью в раствор, содержащий 100 г $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ в 300 мл H_2O , нагретой до 80°C, по каплям при перемешивании добавляли раствор аммиака. Образовавшийся гель 2 ч выдерживали в растворе при указанной выше температуре, затем фильтровали, промывали дистиллированной водой и сушили при 100°C (24 ч). Полученный гель гидроксида циркония сульфатировали раствором $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (с перемешиванием 2 ч), а затем водную часть выпаривали до влажного состояния.

Полученный SZ перемешивали с порошком соответствующего цеолитного компонента до визуально однородного состояния. Массу сушили при 120°C (3 ч), прокаливали при 550 и 600°C (5 ч), а далее растирали в порошок и гранулировали со связующим – гидрогелем Al_2O_3 в гранулы 1.5×(3–4) мм и вновь проводили вышеописанную термообработку.

Образец катализатора Ni/ Al_2O_3 / SO_4^{2-} — ZrO_2 синтезировали аналогично синтезу Ni(HMOR)/ SO_4^{2-} — ZrO_2 , путем замены HMOR на γ- Al_2O_3 (ГОСТ 8136–85).

Перед проведением экспериментов образцы катализаторов помещали в реактор и подвергали стандартной (регенерационной) обработке азотом, а затем воздухом при 500°C (2 ч) и водородом при 380°C (2 ч) с линейной скоростью подачи газов 2 л/ч.

Принимая во внимание высокую гидрирующую активность никеля, содержащегося в катализаторе, анализ проводили, как после синтеза, так и после многократных опытов и регенерационных обработок. По данным элементного анализа (ICP-MS7700, Agilent Technologies) содержание серы в синтезированном КК оставалось неизменным и составляло 1.97% в пересчете на серу.

В качестве сырья использовали бензол (ГОСТ 9572–93), толуол (ГОСТ 5798–78) и циклогексан (ГОСТ 14198–78), водород электролитический.

Катализитические превращения реагентов изучали при атмосферном давлении в катализитической установке проточного типа, снабженной

Таблица 2. Гидропревращения бензола и толуола $t=60$ мин

Катализаторы	Конверсия, %	Селективность, %	Конверсия, %	Селективность, %
	C_6H_6 , %	ЦГ	C_7H_8 , %	МЦГ
Ni/HMOR	—	—	—	—
$SO_4^{2-}-ZrO_2$	—	—	—	—
Ni/HMOR/ ZrO_2	следы	следы	следы	следы
HMOR/ $SO_4^{2-}-ZrO_2$	—	—	—	—
Ni/HMOR/ $SO_4^{2-}-ZrO_2$	58.2	86.0	78.5	64.2
Ni/ Al_2O_3 / $SO_4^{2-}-ZrO_2$	5.4	87.5	6.1	71.5

кварцевым реактором, при 180°C со стационарным слоем катализатора 3 cm^3 (соотношение $\text{H}_2/\text{углеводород}=8$), с объемной скоростью по жидкости 2 cm^{-1} . В схему установки входят две линии подачи газов с осушителями, регуляторами и переключателями потоков газов (азота, воздуха и водорода) и одна линия для подачи жидкости, снабженная насосом – дозатором ДЖН-2 (ОКБА НПО “Химавтоматика”).

Анализ продуктов реакции проводили как непосредственно после реактора так и из приемников, охлаждаемых сухим льдом. Для анализа проб продуктов превращения газовой смеси в online режиме использовали хроматограф ЛХМ-80 с пламенно-ионизационным детектором на колонке, длиной 3 m с внутренним диаметром 3 mm , заполненной хромосорбом М, с нанесенным скваланом (10 мас. %). Температура термостатирования 343 K , давление газа-носителя (азот) – $0.8\text{--}0.9\text{ kgs/cm}^2$. Результаты анализа дополнительно контролировали с использованием хроматографа “Auto System XL, Perkin Elmer” (капиллярная колонка (длина 100 m), фаза метилфенилсилоксан), позволяющего более детально идентифицировать углеводородный состав продуктов превращения с использованием компьютерной программы.

Конверсию α реагентов рассчитывали

$$\alpha = \frac{m - m_k}{m} \times 100\% = \frac{\Delta m}{m} \times 100\%,$$

где m – исходное количество реагента, m_k – остаточное количество реагента в катализаторе.

Селективность образования продуктов рассчитывали с учетом их содержания в катализаторе (I_i)

$$Sel = \frac{\sum I_i}{\sum I_i} \times 100\%.$$

Для установления фазового состава использованного катализатора ($\text{Ni/HMOR}/\text{SO}_4^{2-}-\text{ZrO}_2$) и его компонентов их подвергали дифрактометрическому анализу с использованием дифрактометра

Bruker D&advans с излучателем $\text{Cu}K_{\alpha}$ и N_i -фильтром.

Для проведения ИК-спектральных исследований образцы предварительно прессовали в таблетки с плотностью $10\text{--}15\text{ mg/cm}^3$. Приготовленные таблетки помещали в специальную емкость, присоединяли к вакуумной установке и производили вакуумирование при температурах $400\text{--}450^{\circ}\text{C}$ (3 ч) и при остаточном давлении 10^{-4} торр.

После завершения вакуумирования в емкость с образцом катализатора запускали гелий высокой чистоты, снижали температуру до комнатной и отсоединяли от вакуумной установки. Подготовленный подобным способом образец в закрытой емкости переносили в кювету спектрометра ALPA с фурье-преобразователем с приставкой диффузного отражения и записывали соответствующие ИК-спектры с разрешением 4 cm^{-1} . Область непрерывной записи спектров $600\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты сопоставительного изучения гидропревращения бензола в присутствии катализитической системы $\text{Ni/HMOR}/\text{SO}_4^{2-}-\text{ZrO}_2$ и его компонентов, представленные в табл. 2 показывают, что отдельные компоненты использованной катализитической системы в отмеченных условиях не проявляют гидрирующей активности по отношению к бензолу. Вместе с тем композиционная катализитическая система $\text{Ni/HMOR}/\text{SO}_4^{2-}-\text{ZrO}_2$ достаточно активна в этом процессе (табл. 2).

Продуктами гидропревращения бензола в присутствии $\text{Ni/HMOR}/\text{SZ}$ являются циклогексан (ЦГ), метилцикlopентан (МЦП) и парафины C_6 -состава, мас. %: C_3 – 4.5, C_4 – 5.3, C_5 – 6.7, C_6 – 82 (изо C_6 : $H-C_6=3:1$) и C_7 – следы.

С продолжительностью процесса наблюдается незначительная разработка катализитической системы, сопровождающаяся изменением состава продуктов. Сопоставление изменений состава продуктов реакции с гидрирующей активностью катализитической системы показывает, что образования ЦГ

Таблица 3. Гидропревращение бензола в присутствии $\text{Ni}/\text{HMOR}/\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ зависимости от продолжительности процесса

τ , мин	Конверсия, % C_6H_6	Распределения продуктов, мас. %			
		ЦГ	МЦП	C_{6-}	МЦП/ C_{6-}
15	54.3	74.0	20.5	5.5	3.7
30	54.8	81.0	14.9	4.1	3.6
45	56.5	84.0	12.3	3.7	3.3
60	58.2	86.0	11.0	3.0	3.7
90	58.1	86.0	11.0	3.0	3.7

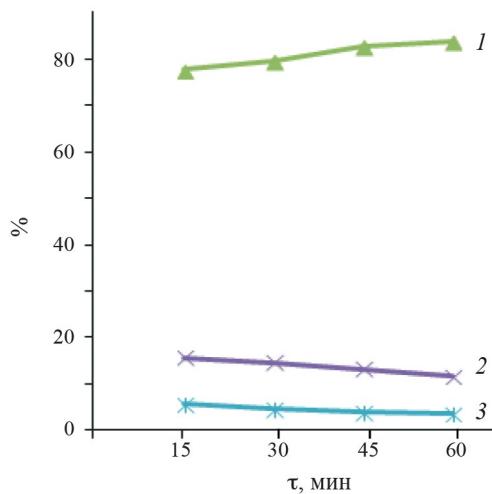


Рис. 1. Изменение состава катализата гидропревращения ЦГ на композиционном катализаторе $\text{Ni}/\text{HMOR}/\text{SZ}$; 1 – конверсия ЦГ, 2 и 3 – выход МЦП и C_{6-} соответственно.

соответствует изменению конверсии бензола, а выходы МЦП и C_{6-} парафинов снижаются, практически сохраняя постоянство соотношения МЦП/ C_{6-} равным 3.5 ± 0.2 (табл. 3). Состав C_{6-} практически не зависит от отмеченных изменений катализических параметров.

Учитывая независимость соотношения МЦП/ C_{6-} от изменения конверсии бензола, можно предположить, что образование C_{6-} в основном является продуктом гидрорасщепления МЦП, образующегося в результате изомеризации ЦГ. Следовательно, в присутствии $\text{Ni}/\text{HMOR}/\text{SZ}$ наряду с гидрированием бензола в ЦГ, последовательно протекают реакции образования МЦП и продуктов раскрытия и расщепления циклов.

Действительно дополнительное исследование превращения ЦГ при прочих равных условиях,

в присутствии $\text{Ni}/\text{HMOR}/\text{SZ}$ показало, что оно соответствует предположению о последовательности образования МЦП и C_{6-} . Конверсия ЦГ также протекает активацией каталитической системы (рис. 1).

В продуктах реакции отсутствуют углеводороды $\text{C}_1\text{--C}_2$, а содержание $\text{C}_3\text{--C}_5$ не превышает 10% от суммарного содержания C_6 . Сопоставление изменения конверсии ЦГ с продуктами его превращения показывает, что в отличии от конверсии бензола, их выход коррелирует с ростом конверсии ЦГ, а соотношение МЦП/ C_{6-} соответствует величине близкой к отмеченной выше.

Понижение выхода МЦП и C_{6-} с ростом выхода ЦГ при гидрировании бензола (табл. 4) указывает на возможную блокировку центров изомеризации более прочной сорбцией последнего. Пропорциональность выхода C_6 МЦП показывает, что изомеризация и расщепление ЦГ протекает параллельно гидрированию бензола. Вместе с этим можно полагать, что наличие алкильного заместителя в МЦП (третичного атома углерода) способствует более эффективному гидрорасщеплению этого цикла.

Таким образом, первичным продуктом гидропревращения бензола является ЦГ. Образование этого продукта, как следует из данных табл. 2, является следствием совместного воздействия на процесс Ni/HMOR - и SZ-компонентов композиционной каталитической системы, т.е. окислительно-восстановительные и кислотные центры соответственно, локализованных на этих компонентах [15], а изомеризация ЦГ в МЦП, раскрытие цикла и образование продуктов гидрорасщепления возможно протекает с участием кислотно-основных центров [16].

Исследование гидропревращения бензола с участием катализатора HMOR/SZ показало, что отсутствие в каталитической системе никеля, локализованного на HMOR-компоненте каталитической системы, при прочих равных условиях, приводит практически, к полной потере активности катализатора (табл. 2).

Повышение активности катализатора, сопровождающегося ростом селективности по ЦГ и соответственно снижением селективности по МЦП и C_{6-} продуктам, показывает, что начальная активация реакции происходит на SZ компоненте каталитической системы, так как отмеченные превращения с гидрированием бензола и раскрытием кольца на системах подобных Ni/HMOR протекают при более жестких условиях [1].

Влияние алкильного заместителя на гидрирование ароматического ядра в присутствии $\text{Ni}/\text{HMOR}/\text{SZ}$ изучено на примере превращения толуола. Как следует из полученных данных (табл. 2) гидропревращение толуола с участием этой каталитической системы или отдельных его компонентов

Таблица 4. Гидропревращение толуола в присутствии Ni/HMOR/SO₄²⁻/ZrO₂ в зависимости от продолжительности процесса

τ, мин	Конверсия, C ₇ H ₈	Выход продукты превращения, мас. %				
		C ₃ –C ₄	C ₅ –C ₆	C ₇₊	ДМЦП	МЦГ
15	80.8	8.3	100		3.8	58.7
30	80.7	5.2	15.9		3.8	55.8
45	79.1	4.3	19.5		—	55.3
60	78.5	5.3	22.8		—	55.3

аналогичны превращению бензола. В случае с толуолом снижается селективность по метилциклогексану (МЦГ), повышается выход продуктов раскрытия кольца и расщепления C₇ (табл. 4). Сопоставление гидропревращений бензола и толуола указывает на активирующую роль алкильного заместителя повышающего конверсию толуола. Поэтому можно полагать, что в случае толуола первичное превращение реаганта связано гидрированием его ядра, с сохранением алкильного заместителя (МЦГ).

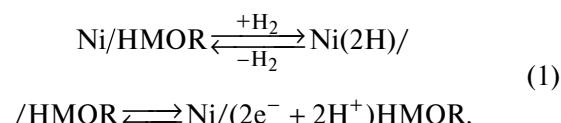
Полный анализ продуктов гидрирования толуола, раскрытия гидрированного цикла, изомеризации и дальнейшего расщепления образующихся соединений выходит за рамки настоящей работы. Здесь следует отметить два факта: меньшую устойчивость МЦГ по сравнению с ЦГ и отсутствие в продуктах диметилцикlopентана (ДМЦП) и метана. Каталитические системы металл – цеолит более активны в превращениях МЦП по сравнению с ЦГ [16]. На ряду с высокой реакционноспособностью более напряженного пятичленного цикла по сравнению с шестичленным, наличие третичного углерода облегчает образование метилцикlopентильного катиона, образующего при взаимодействии с кислотным Ni/HMOR-компонентом катализатора, реструктуризация которого способствует как раскрытию цикла, так и дальнейшему гидрорасщеплению изопродукта, что снижает выход МЦГ.

Отсутствие метана указывает на отсутствие гидродеметилирования толуола или МЦГ, которые следовало ожидать в случае активации их превращений на Ni/HMOR-компоненте использованной каталитической системы. Поэтому можно полагать, что первичный продукт превращения толуола МЦГ, помимо прямой дециклизации, подвергается быстрой изомеризации в ДМЦП с уменьшением цикла и это способствует быстрому раскрытию цикла и последующим реакциям.

Представленные выше результаты (табл. 2) показывают, что только при сопряженном воздействии всех компонентов композиционной каталитической системы становится возможным

эффективное гидрирование бензола или толуола при атмосферном давление. Использованная каталитическая система состоит из трех компонентов на которых условно локализованы гидрирующие (Ni), кислотные (HMOR) и окислительно-восстановительные (SZ) центры.

В среде водорода на отдельных компонентах Ni/HMOR/SZ возможен последовательный ряд равновесных состояний взаимодействия водород–катализатор. На никеле водород подвергается гомолитической диссоциации и далее эти атомы, согласно “спиловер”-эффекту, переносятся на носитель (цеолит HMOR)



Согласно (1), в системе Ni/HMOR благодаря спиловер водороду, происходит сопряжение гидродегидрирующих центров с кислотно-основными центрами цеолита HMOR и, в целом, Ni/HMOR участвует в процессе как единая система.

SZ-компонент каталитической системы является образованием с высоким дефицитом электронной плотности. Этот дефицит распространяется на атомы кислорода, входящие в активную составляющую SZ. Для упрощения описания роли подобного состояния в каталитическом процессе, ниже один из атомов кислорода с электронным дефицитом выделен в виде (SZ)–O^{δ+}.

Взаимодействие водорода с подобной системой может быть представлено следующим уравнением



согласно которому, на SZ-компоненте реализуется динамическое окислительно-восстановительное равновесие.

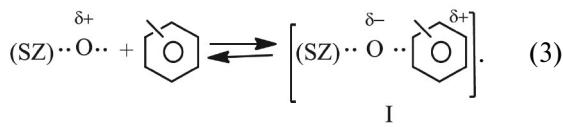
В соответствии с (2), в среде водорода возможно окислительно-восстановительное взаимодействие с более активными электронно-донорными

молекулами, к числу которых относятся ароматические углеводороды.

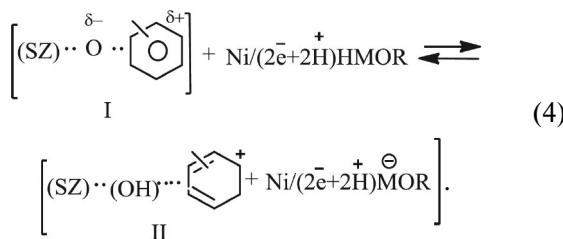
Сопоставление реакций (1) и (2) указывает на отсутствие взаимодействия между SZ и Ni/HMOR-компонентами использованной катализитической системы. Действительно, данные РФА показывают наличие двух фаз, соответствующих MOR и ZrO_2 , тетрагонального строения ($2\Theta = 29807^\circ, 33995^\circ, 34826^\circ; >75\%$), а ИК-спектры содержат полосы поглощения $1015, 1395$ и 3635 cm^{-1} , соответствующие SZ и MOR [17, 18].

Взаимодействие электрофильных частиц с делокализованными π -орбиталами ароматического ядра приводит к образованию π -комплексов [19]. Поэтому можно предположить, что наличие на SZ электрофильного кислорода способствует эффективному взаимодействию SZ с ядром ароматического углеводорода, образуя с адсорбированной молекулой комплекс, по состоянию аналогичный π -комплексу----O \cdots (SZ).

Сдвиг электронной плотности в комплексе к кислороду SZ переводит последний в нуклеофильное состояние, а плоское ядро подвергается деформации



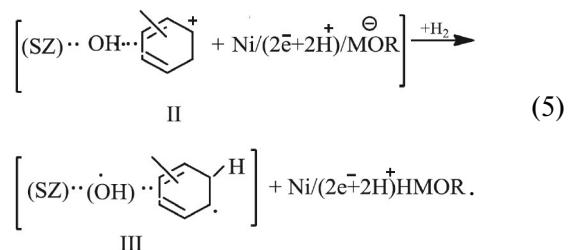
Приобретение кислородом избытка электронной плотности в π -комплексе I блокирует взаимодействие (SZ)-O с молекулами H_2 (2) и приводит к дезактивации индивидуального SZ компонента. Однако приобретение кислородом избытка электронной плотности в комплексе I способствует его протонированию кислотным HMOR компонентам.



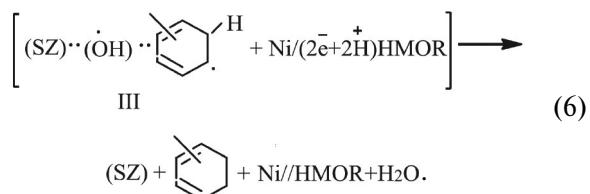
Следует отметить, что образование II зависит от кислотности цеолитного компонента. Например, композиционная катализитическая система в которой вместе MOR использован Al_2O_3 , согласно полученным данным (табл. 2), в представленных условиях не проявляет существенной гидрирующей активности. Здесь также следует отметить, что под воздействием алкильного заместителя, т.е. под воздействием положительного индукционного эффекта, переходное состояние II стабилизируется. В результате увеличивается равновесная

концентрация II. Следствием этого является возрастание гидроконверсии толуола по сравнению с бензолом.

Протонированный комплекс в переходном состоянии II взаимодействует с молекулами водорода из газовой фазы приводя к образованию бирадикала III и регенерации кислотного центра на цеолите



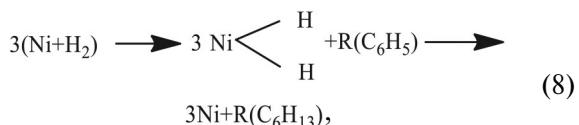
По-видимому, стадии (4) и (5) реализуются синхронно. Это связано с тем, что сдвиг реакции (4) вправо инициирует ответную реакцию (5), которая приводит к восстановлению равновесия (4). Образовавшийся III вступает в реакцию быстрой рекомбинации со спиловер водородом, образуя продукт гидрирования восстановленный SZ и H_2O



Взаимодействие последних регенерирует (SZ)- $O\delta^+$ и равновесие в системе Ni/HMOR



Процесс гидрирования бензола или толуола формально можно описать брутто-реакцией



где Ni – Ni/HMOR.

Принято, что взаимодействие молекул водорода с нанесенным никелем генерирует атомы H. Реакция последних с ненасыщенными углеводородами (бензолом/толуолом) приводит к образованию промежуточных радикалов, которые далее гидрируются в насыщенные соединения (8) [11]. Гидрирование бензола /толуола в присутствии металлических катализаторов, согласно отмеченному выше, требует повышенных давлений. Представленные данные показывают, что композиционная катализитическая система Ni/HMOR/ $SO_4^{2-}ZrO_2$, компонентами которой являются катализаторы,

активные в превращениях различных углеводородов, способна эффективно катализировать гидрирование ароматических углеводородов при атмосферном давлении. Анализ полученных данных показал, что повышенная активность Ni/HMOR/ SO_4^{2-} – ZrO_2 является результатом сопряженного воздействия на процесс гидрирующих, кислотно-основных и редокс-центров, содержащихся на компонентах каталитической системы. Из предложенного механизма процесса следует, что синергизм гидрирующей активности возникает в следствии перевода реакции из чистой затрудненной радикальной в ионно-радикальную.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Брагин О.В., Либерман А.П.* Превращение углеводородов на металло содержащих катализаторах. М.: Химия, 1981. С. 45
2. *Stanislaus A., Cooper B.A.* //Review. Cat. Rev. Sci. Eng. 1994. V. 36. P. 75.
3. *Kim H.J., Song C.* //Energy Fuels. 2014. V. 28. P. 6788.
4. *Glotov A., Stytsenko V., Artemova M. et al.* //Catalysts 2019. V. 9. 384.
5. *Peyrovi M.H., Rostamikia T.* //Energy and fuels. 2018. V. 32. P. 11432.
6. *Venezia M.* //Applied Catalysis. A. General. 2004. V. 264. P. 43.
7. *Утебаева А.Б., Ермаканов М.Н., Жанабай Н.Ж.* // Журн. физ. химии. Т. 87, № 9. 2013. С. 1486.
8. *Быков А.В.* //Бюллентень науки и практики. 2019. Т. 5. № 11.
9. *Savva P.G., Goundani K., Vakros J., et al.* //Applied catalysis. B: Environmental. 2008. V. 79. № 3. P. 199.
10. *Utelbaev B., Sulejmenov E., Utelbaeva A., Toktasyin R.* //European researcher. 2014. V. 68. № 2–1. P. 193.
11. *Крылов О.В.* Гетерогенный катализ. М.: Академкнига, 2004. С. 554.
12. *Казаков М.О., Лавренов А.В., Бельская О.Б. и др.* // Кинетика и катализ. 2012. Вып.53. С. 104.
13. *Казаков М.О., Лавренов А.В., Дуплякин В.К.* // Катализ в промышленности. 2013. № 3. С. 15.
14. *Абасов С.И., Агаева С.Б., Тагиев Д.Б., Мамедова М.Т.* // Журн. прикл. химии. 2021. Т. 94. Вып.7. С.909.
15. *Абасов С.И., Агаева С.Б., Тагиев Д.Б., Мамедова М.Т.* // Там же. 2019. Т. 92. Вып. 2. С.197.
16. *Кустов Л.М., Кустов А.Л.* // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 2. С. 238.
17. *Aitani A., Akhtar M.N., Al-Khattaf S.* // Energy and Fuels. 2019. V. 33. P. 3828.
18. *Kotrel S., Lunsford J.H., Knozinger H.* //J. of Phys. Chem. B. 2001. V. 105 (18). P. 3917.
19. *Сайкс П.* Механизмы реакций в органической химии. М: Химия, 1991. С. 448.