

Т. А. Корбачева, А. В. Лагутина, В. В. Шемет

В. А. Шлома, Д. Н. Небыков, В. М. Мохов

**ИЗУЧЕНИЕ ГИДРИРОВАНИЯ АНИЛИНА
В ПРИСУТСТВИИ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ
НАНЕСЕННЫХ НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ***

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: korbacevatatana@gmail.com

Изучено гидрирование анилина до циклогексиламина в присутствии никелевого катализатора, нанесенного на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. В результате реакции совместно образуются циклогексиламин и дициклогексиламин. Найден оптимальные условия процесса – температура 180 °С, конверсия анилина – 100 %, выход как по циклогексиламину, так и дициклогексиламину около 50 %.

Ключевые слова: гидрирование анилина, никель, катализ, циклогексиламин, дициклогексиламин

Амины являются широко применяемым классом органических соединений и используются в производстве пластмасс, красителей и лекарственных препаратов. Среди них особое место занимают циклоалифатические амины, такие как циклогексиламин (ЦГА). Циклогексиламин имеет широкий спектр применения, его используют в пищевой промышленности в роли реагента для синтеза искусственных подсластителей (цикламата натрия или кальция), так же ЦГА применяют в роли ингибитора коррозии металлов и в полимерной промышленности, как добавка к вулканизации резины, красителей и пластификаторов [1]. Дициклогекси-

ламин (ДЦГА) находит свое применение в различных отраслях промышленности. Он используется в качестве стабилизаторов в процессе производства полимеров, в качестве промежуточного продукта в синтезе различных компонентов лекарственных препаратов, производства пестицидов и красителей [1].

В настоящее время существуют два метода получения ЦГА, а именно каталитическое гидрирование анилина и восстановительное аминирование циклогексанола или фенола [3]. Из недостатков второго метода можно выделить низкую селективность по основной реакции и использование большого избытка аммиака.

© Корбачева Т. А., Лагутина А. В., Шемет В. В., Шлома В. А., Небыков Д. Н., Мохов В. М., 2024.

* Хромато-масс-спектрометрический анализ выполнен на оборудовании Центра коллективного пользования «Физико-химические методы исследования» Волгоградского государственного технологического университета.

Исследование выполнено за счет средств программы развития ВолгГТУ «Приоритет 2030» в рамках научного проекта № 30/646-24.

В качестве катализаторов для гидрирования анилина используют никель, платину, кобальт, палладий, родий и рутений [2].

Авторами [3] проводилось гидрирование анилина до циклогексиламина с применением сверхкритического диоксида углерода в качестве растворителя. Применялись катализаторы на основе благородных металлов (Pt, Pd, Rh). Процесс проводился при температуре 80 °С и давлении диоксида углерода в 8 МПа. Наилучшую активность проявил катализатор на основе 5 % Rh/Al_2O_3 в данных условиях. В результате исследования было достигнуто >95 % конверсии анилина и селективность по циклогексиламину составила 93 %. Также авторами работы было обнаружено, что взаимодействие циклического амина (ЦГА) с диоксидом углерода при более низких температурах приводит к образованию карбаминовой кислоты. Температура играет важную и решающую роль в поддержании высоких показателей конверсии и селективности, а также в предотвращении образования карбаминовой кислоты, которая в свою очередь снижает активность катализатора из-за осаждения на каталитических центрах катализатора.

В статье [4] было опубликовано исследование, в котором изучалось гидрирование анилина в паровой фазе на Pt-катализаторе. Авторы описывали образование бензола и аммиака в ходе реакции вместо ЦГА. С другой стороны, образование циклогексиламина и дициклогексиламина (ДЦГА) было получено в присутствии катализатора Rh/Al_2O_3 при температуре 200 °С. В результате высокой селективности по циклогексиламину достигнуто не было.

В работах [5–7] сравнивали активность и селективность гидрирования анилина, где вместо катализаторов на основе благородных металлов использовались катализаторы с 50 % (масс.) содержанием Ni/Al_2O_3 и Co/Al_2O_3 . Процесс проводился в паровой фазе при температуре ≈ 200 °С. В каждом случае полученный продукт представлял собой смесь циклогексиламина, дициклогексиламина и фенилциклогексиламина. Была достигнута максимальная селективность по ЦГА, которая составила ≈ 70 %. Так же авторами было исследовано гидрирование анилина в жидкой фазе с использованием периодического или непрерывного режима в кислой и некислотной среде. Рецептура катализатора состояла из Ru и Pd на Al_2O_3 . В большинстве случаев происходило образова-

ние нежелательного продукта ДЦГА или других побочных продуктов. Для улучшения селективности по ЦГА требовалась более высокая температура (200 °С), и в результате гидрирования анилина на катализаторе Ru/Al_2O_3 жидкофазный периодический процесс показал оптимальный выход по циклогексиламину 79 %.

Вместо органического растворителя авторы [8] изучали процесс гидрирования анилина в воде с использованием катализатора 5 % Ru/Al_2O_3 , приготовленный методом адсорбции, восстановленный в токе водорода при 400 °С и отмытый от ионов Cl^- . Процесс проводился в интервале температур 30–90 °С и давлении водорода 5–100 атм. С повышением температуры выход снижался на 7–14 % при давлении 20–80 атм соответственно. Селективность по циклогексиламину составила 64–79 % при низкой конверсии анилина.

В работе [9] описывается гидрирование анилина на катализаторах, состоящих из переходных металлов (Ni, Co, Cr, Ru). Гидрирование сопровождалось большим количеством побочных реакций, помимо ЦГА в состав продуктов всегда входят ДЦГА и аммиак [10,11]. При повышенной температуре процесса происходит образование дифениламина, фенилциклогексиламина, циклогексана и бензола [12]. Процесс проводился при температуре 100–250 °С и давлении 10–100 атм в жидкой фазе. В данных условиях было установлено, что селективность ЦГА возрастает с повышением давления и изменяется обратно пропорционально температуре. Оптимальные значения селективности по ЦГА достигли 50 % для катализаторов на основе Ni, Co, Ni-Cr и 90,7 % для катализатора Ru/MgO [13].

Таким образом, выше описанные методы получения циклогексиламина имеют некоторые недостатки. Катализаторы, применяющиеся для гидрирования анилина на основе платины, показывают низкие показатели селективности по ЦГА. Катализаторы на основе других благородных металлов (Pd, Ru, и Rh) используются для периодического процесса и являются дорогостоящими. Применение доступного никелевого катализатора для непрерывного процесса гидрирования анилина требует более мягких условий, что приводит к снижению активности катализатора.

Ранее были изучены катализаторы, которые были получены химическим восстановлением активной фазы и использовались для процесса

гидрирования фенола [14]. В настоящей работе данные катализаторы изучены в процессе гидрирования анилина. Изучение процесса гидрирования анилина проводилось в присутствии никелевого катализатора, который был получен модифицированным методом нанесения-осаждения путем пропитки твердого носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. В качестве осадителей использовались мочевины и гидроксид аммония. Так же были введены мо-

дификаторы (борная кислота, $\text{Na}_4\text{ЭДТА}$) для повышения стабильности катализатора. Активная металлическая фаза была получена путем химического восстановления водным раствором тетрагидридобората натрия с последующим нагреванием в токе водорода. В результате были получены три образца катализаторов (I-III), которые отличаются содержанием загрузки металла, соли и модификаторов (см. табл. 1).

Таблица 1

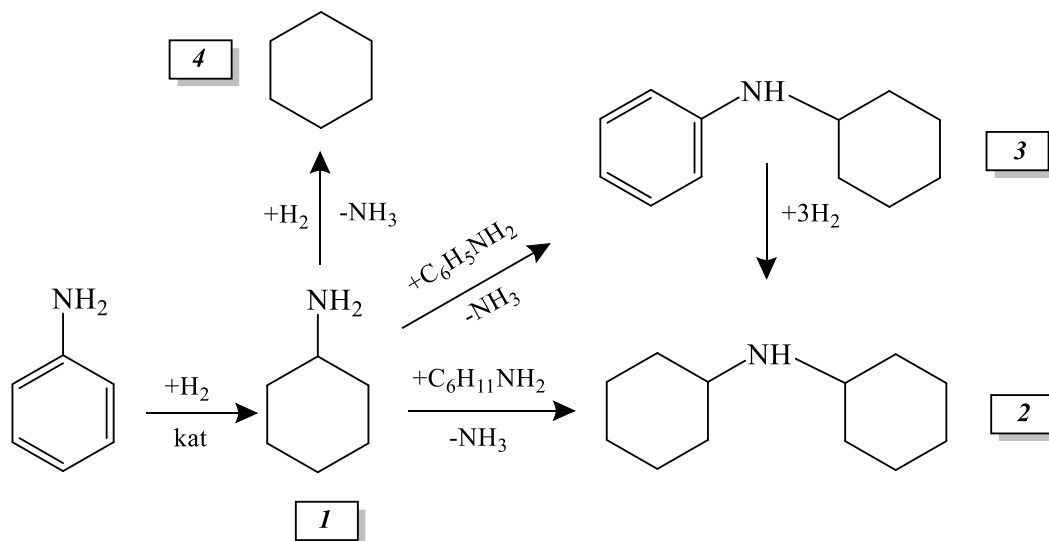
Загрузки компонентов при приготовлении катализатора

Образец катализатора	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, г / 5г Al_2O_3	Карбамид, г / 5г Al_2O_3	Борная кислота, г / 5г Al_2O_3	$\text{Na}_4\text{ЭДТА}$, 5 г / Al_2O_3	Гидроксид аммония, мл / 5г Al_2O_3
I	5	2,5	1,25	0,1	–
III	10	5	3	–	50
III	1	5	3	–	50

Процесс гидрирования анилина проводился в реакторе проточного типа в токе водорода при атмосферном давлении и температуре 180 °С при соотношении анилин:водород = 1 : 22. Стабильность катализаторов при непрерыв-

ной работе составляла не менее 10–12 ч.

Методом хромато-масс-спектрометрии были идентифицированы продукты реакции гидрирования анилина, что в результате позволило сформировать схему химического превращения.



Было установлено, что помимо целевой реакции, протекающей с образованием циклогексиламина **1**, так же протекают побочные реакции гидрогенолиза циклогексиламина с образованием циклогексана **4** и диспропорционирование циклогексиламина с образованием дициклогексиламина **2** и фенилциклогексиламина **3**.

На примере реакции гидрирования анилина был проведен анализ активности и эффективности синтезированных образцов катализаторов при температуре 200 °С и соотношении анилин:водород 1:22. Результаты анализа эффективности образцов катализаторов представлены в табл. 2.

Таблица 2

Анализ эффективности образцов катализаторов в процессе гидрирования анилина

Номер образца	Конверсия, %	Селективность		Стабильность
		ЦГА, %	ДЦГА, %	
I	98	39	55	+
II	100	47	45	+
III	50	35	27	–

Условия процесса: $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$; $P = 1\text{ атм}$; соотношение *анилин:водород* = 1:22; стабильность при непрерывной работе не менее 10–12 часов.

В процессе гидрирования анилина образуется смесь двух веществ ЦГА и ДЦГА, которые на стадии выделения достаточно легко отделяются друг от друга перегонкой. Так как они оба нашли широкое применение во многих областях промышленности, использование данных каталитических систем, позволяющее совместное получение этих соединений, является актуальным.

В результате исследования образцов катализаторов I–II удалось достигнуть максимальной конверсии исходного соединения. Наибольшая селективность основной реакции была получена на образце II, который в свою очередь, продемонстрировал наилучшую стабильность, так как не терял свою активность при непрерывной работе более 15 часов. Так же на образце II был достигнут наибольший выход по целевому продукту *a* в сравнении с I образцом. Выход составил 47 %. Исследование процесса гидрирования анилина на катализаторе образца III показало, что на данный катализатор менее эффективен по сравнению с образцами I и II. Конверсия анилина составила 50 % при селективности по продукту *a* 35 %.

Таким образом, проведено сравнительное исследование активности и эффективности никелевых катализаторов, отличающихся содержанием металла и составом модификаторов, в процессе гидрирования анилина. Было установлено, что увеличение загрузки соли никеля оказывает существенное влияние на стабильность получаемого катализатора и позволяет проводить процесс при умеренных температурах. Исследование показало, что применение никелевых катализаторов, а именно образца катализатора II, который позволяет при полной конверсии анилина достигать селективности по ЦГА 47 % и эффективно проводить непрерывный процесс гидрирования анилина. Было установлено, что I образец, на котором достигнуты максимальные показатели выхода целево-

го продукта, порядка 99 %, в процессе восстановления фенола, оказался не самым эффективным в реакции гидрирования анилина.

Экспериментальная часть

Приготовление катализаторов

В процессе гидрирования анилина использовались катализаторы, которые были получены путем химического восстановления металлической фазы из предшественника, осажденного на носителе.

Катализаторы были получены путем пропитки твердого носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ соответствующими растворами солей металлов. Для приготовления никелевых катализаторов использовался гексагидрат хлорида никеля (II). В качестве модификаторов осаждения использовались борная кислота и тетранатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты, а в качестве осадителей поверхности носителя использовались мочевины и гидроксид аммония (табл. 1). После чего образцы I–III подвергались химическому восстановлению тетрагидроборатом натрия и гидразин моногидратом в воде в сочетании с термолизом в восстановительной среде при температуре 30–60 °C в течение 20–30 минут.

Восстановленный катализатор загружали в реактор во влажном виде и осушали от воды в токе водорода при 400 °C в течение двух часов непосредственно перед процессом.

Методика проведения эксперимента

Лабораторный реактор представляет собой трубку из стали 12X18H10T с внутренним диаметром 9 мм, помещенную в электрическую печь с высотой зоны нагрева 50 мм. Слой катализатора размещается в средней части реактора, сверху засыпается инертный носитель (кварцевая насадка). Реакцию проводили в токе водорода при атмосферном давлении в интервале температур 180–200 °C. В реактор при заданной температуре дозировали исходное соединение (анилин) и требуемое количество

водорода прямотоком сверху вниз. Источником водорода является генератор водорода ГВ-7 с регулируемой подачей газа. Анализ полученного катализатора проводили на хроматографе «Кристаллюкс-4000М» методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ). Хромато-масс-спектральный анализ был выполнен на приборе Хроматэк-Кристалл 5000 225238 (ЭУ, 70ЭВ). Идентификация соединений осуществлялась по совпадению с базой данных прибора.

Гидрирование анилина

В реактор с катализатором II подается водород с удельным расходом 0.36 л/(ч · г_{кат}). Одновременно с водородом прямоточно с ним с расходом 0.6 мл/(ч · г_{кат}) подается анилин. Конверсия анилина – 100 %. Циклогексиламин, выход 47 %, масс-спектр (ЭУ, 70 ЭВ), m/e (*I*_{отн}, %): 182,9 (8) [M+2], 182,0 (73) [M+1], 181,0 (14) [M], 138,9 (10), 138,0 (100), 56,0 (31), 55,0 (10). Дициклогексиламин, выход 45 %, масс-спектр (ЭУ, 70 ЭВ), m/e (*I*_{отн}, %): 182.9 (8) [M+2], 182.0 (73) [M+1], 181.0 (14) [M], 138.9 (10), 138.0 (100), 56.0 (31), 55.0 (10). Циклогексан, выход 2 %, масс-спектр (ЭУ, 70 ЭВ), m/e (*I*_{отн}, %): 84 (92.1) [M⁺], 69 (31.2), 56 (92.0), 55 (47.7), 54 (10.5), 53 (10.5), 43 (13.3), 42 (34.0), 41 (100), 40 (16.7), 39 (71.6), 29 (19.0), 28 (33.9), 27 (67.3), 26 (23.4), 15 (11). Фенилциклогексиламин, выход 6 %, масс-спектр (ЭУ, 70 ЭВ), m/e (*I*_{отн}, %): 175.0 (8.1) [M+2], 174.0 (64.9) [M+1], 173.0 (100) [M], 172.2 (13.4), 144.1 (8.7), 131.0 (8.8), 130.1 (83.4), 117.1 (6.5), 77.0 (5.6), 51.0 (4.7), 50.0 (2.8).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Бурмистрова, Н. А. Ароматические амины: структура, реакции окисления, применение в аналитической химии / Н. А. Бурмистрова, А. Н. Панкратов, С. П. Муштакова // Издательство Саратовского университета. – 2016. – С. 108.
2. Катализ гидрирования ароматических соединений: история и современное состояние. Часть 2. Гидрирование полиядерных ароматических углеводородов, азот- и кислородзамещенных аренов / В. М. Мохов, М. А. Лагутин, В. В. Шемет [и др.] // Известия ВолгГТУ : научный журнал № 12 (283) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2023. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»). – С. 7–25.
3. Chatterjee, M. Hydrogenation of Aniline to Cyclohexylamine in Supercritical Carbon Dioxide: Significance of Phase Behaviour / M. Sato, H. Ishizaka, T. Yokoyama // Applied Catalysis A: General. – 2011. – V. 396, № 2. – P. 186–193.
4. Moss, R. L. The catalytic decomposition of cyclohexylamine and allied reactions on evaporated platinum films / R.L Moss // Trans. Faraday Soc. – 1960. – №56. – P. 154 – 160.
5. Narayanan, S. Comparison of hydrogen adsorption and aniline hydrogenation over co-precipitated Co/Al₂O₃ and Ni/Al₂O₃ / S. Narayanan, R. Unnikrishnan // J. Chem. Soc. Faraday Trans. – 1997. – № 93. – P. 2009 – 2013.
6. Sokolskii, D. V. Enhanced Selectivity in the Hydrogenation of Anilines to Cycloaliphatic Primary Amines over Lithium-Modified Ru /CNT Catalyst / D. V. Sokolskii, Ualikhanova, A. E. // React. Kinet. Catal. – 1982. – № 20. – P. 35 –37.
7. D.V. Sokolskii, A. Ualikhanova, A.E. Temirbulatova, React. Kinet. Catal. Lett. 20 (1982) 35–37.
8. Mink, G. Hydrogenation of aniline into cyclohexylamine on NaOH-promoted nickel or lanthanum-based / G. Mink // Applied Catalysis A: General. – 1998. – №65. – P. 59–65.
9. C.L. Thomas: Catalytic Processes and Proven Catalysts / Academic Press. New York and London, 1970. – P.141.
10. G.C. Bond; Academic Press. London and New York. – 1962. – P.327.
11. G. Debus, J. C. Jungers // React. Kinet. Catal. – 1953. – № 62. P. 59-65.
12. Новые никелевые катализаторы для непрерывного процесса гидрирования фенола / В. М. Мохов, Д. Н. Небыков, М. А. Лагутин [и др.] // Известия ВолгГТУ : научный журнал № 5 (288) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2024. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»). – С. 48–52.

REFERENCES

1. Burmistrova, N. A. Aromatic amines: structure, oxidation reactions, application in analytical chemistry / N. A. Burmistrova, A. N. Pankratov, S. P. Mushtakova // Saratov University Press. – 2016. – p. 108.
2. Catalysis of hydrogenation of aromatic compounds: history and current state. Part 2. Hydrogenation of polynuclear aromatic hydrocarbons, nitrogen- and oxygen-substituted arenes / V.M. Mokhov, M.A. Lagutin, V.V. Shemet [et al.] // Izvestiya VolgSTU. Ser. Chemistry and technology of organoelement monomers and polymer materials. – 2023. – № 12 (283). – Pp.7-25.
3. Chatterjee, M. Hydrogenation of Aniline to Cyclohexylamine in Supercritical Carbon Dioxide: Significance of Phase Behaviour / M. Sato, H. Ishizaka, T. Yokoyama // Applied Catalysis A: General. – 2011. – V. 396, № 2. – P. 186–193.
4. Moss, R. L. The catalytic decomposition of cyclohexylamine and allied reactions on evaporated platinum films / R.L Moss // Trans. Faraday Soc. – 1960. – №56. – P. 154 – 160.
5. Narayanan, S. Comparison of hydrogen adsorption and aniline hydrogenation over co-precipitated Co/Al₂O₃ and Ni/Al₂O₃ / S. Narayanan, R. Unnikrishnan // J. Chem. Soc. Faraday Trans. – 1997. – № 93. – P. 2009 – 2013.
6. Sokolskii, D. V. Enhanced Selectivity in the Hydrogenation of Anilines to Cycloaliphatic Primary Amines over Lithium-Modified Ru /CNT Catalyst / D. V. Sokolskii, Ualikhanova, A. E. // React. Kinet. Catal. – 1982. – № 20. – P. 35 –37.
7. D.V. Sokolskii, A. Ualikhanova, A.E. Temirbulatova, React. Kinet. Catal. Lett. 20 (1982) 35–37.
8. Mink, G. Hydrogenation of aniline into cyclohexylamine on NaOH-promoted nickel or lanthanum-based / G. Mink // Applied Catalysis A: General. – 1998. – №65. – P. 59–65.
9. C.L. Thomas: Catalytic Processes and Proven Catalysts / Academic Press. New York and London, 1970. – P.141.
10. G.C. Bond; Academic Press. London and New York. – 1962. – P.327.
11. G. Debus, J. C. Jungers // React. Kinet. Catal. – 1953. – № 62. P. 59-65.

9. Catalysis by Metals / G.C. Bond; Academic Press. London and New York. – 1962. – P.327.

10. *Debus, G.* Hydrogenation of aniline to cyclohexylamine on NaOH-promoted or lanthana supported nickel / G. Debus, J. C. Jungers // React. Kinet. Catal. – 1953. – № 62. P. 59-65.

11. New nickel catalysts for the continuous process of phenol hydrogenation / V.M. Mokhov, D.N. Nebykov, M.A. Lagutin [et al.] // Izvestiya VolgSTU Ser. Chemistry and technology of organoelement monomers and polymer materials. – 2024. – № 5 (288). – Pp.48-52.

***T. A. Korbacheva, A. V. Lagutina, V. V. Shemet
V. A. Shloma, D. N. Nebykov, V. M. Mokhov***

STUDY OF ANILINE HYDROGENATION IN THE PRESENCE OF DEPOSITED NICKEL NANOSTRUCTURED CATALYSTS

Volgograd State Technical University

Abstract. The hydrogenation of aniline to cyclohexylamine in the presence of a nickel catalyst deposited on γ - Al_2O_3 has been studied. As a result of the reaction, cyclohexylamine and dicyclohexylamine are formed together. Optimal process conditions were found - the temperature is 180 °C, the conversion of aniline is 100 %, the yield of both cyclohexylamine and dicyclohexylamine is about 50 %.

Keywords: hydrogenation of aniline, nickel, catalysis, cyclohexylamine, dicyclohexylamine