

УДК 547.533+ 544.478

DOI: 10.35211/1990-5297-2024-5-288-52-56

В. М. Мохов, Д. Н. Небыков, П. Е. Антонова, М. А. Лагутин, В. В. Шемет, Д. С. Косьяненко

**ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ГИДРИРОВАНИЯ ТОЛУОЛА
В ПРИСУТСТВИИ НАНЕСЕННЫХ НИКЕЛЕВЫХ НАНОКАТАЛИЗАТОРОВ**

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: nervwho@gmail.com

Изучены новые никелевые катализаторы для гидрирования ароматических соединений при атмосферном давлении водорода. Найдено, что эффективность и стабильность работы катализаторов возрастает пропорционально количеству активной металлической фазы.

Ключевые слова: гидрирование аренов, катализ.

© Мохов В. М., Небыков Д. Н., Антонова П. Е., Лагутин М. А., Шемет В. В., Косьяненко Д. С., 2024.

Введение

Гидрирование аренов является основным способом получения насыщенных карбо- и гетероциклов, многие из которых нашли широкое промышленное применение в качестве органических растворителей, присадок к маслам и топливам, экстрагентов и отдушек. Значимость гидрирования аренов заключается в большом числе многотоннажных промышленных синтезов так, например, порядка 15 % мирового производства бензола, а именно 7,5 млн т расходуется на гидрирование в циклогексан, который является в свою очередь сырьем для капролактама и адипиновой кислоты.

Реакция гидрирования аренов затруднена термодинамической устойчивостью бензольного цикла и обратимостью реакции, в связи с чем в промышленности эти процессы проводятся при значительном мольном избытке водорода и повышенном давлении.

В настоящее время процесс гидрирования известных аренов и гетероаренов широко осуществляется при помощи различных каталитических систем. В качестве примеров таких систем можно привести гомогенные металлокомплексные катализаторы, гетерогенные катализаторы, а также металлические коллоидные наночастицы и нанокатализаторы, нанесенные на подложку [1]. Однако необходимо отметить, что некоторые ареновые субстраты обладают низкой реакционной способностью, что ограничивает выбор катализатора.

Значительное внимание уделялось гидрированию аренов на протяжении всего развития каталитического гидрирования. В настоящее время в промышленности для проведения этой реакции широко используются катализаторы на основе никеля и палладия, которые наносятся на поверхность различными методами.

Реакционная способность никеля при гидрировании бензола существенно зависит от типа носителя, поскольку носитель способен влиять на электронные свойства активной фазы, а также взаимодействия металла с подложкой, что определяет каталитическую активность и селективность. Например, в случае использования катализатора $\text{Ni/Nb}_2\text{O}_5$ для гидрирования бензола наблюдается его неактивность из-за интенсивного взаимодействия металла с подложкой [2].

Также было обнаружено, что активность катализаторов при гидрировании бензола сильно зависит от предшественника Ni и увеличивает-

ся с увеличением дисперсности. Из никелевых катализаторов, нанесенных на MgF_2 , катализатор на основе ацетата никеля был наиболее активным [3].

Известен способ гидрирования бензола и ксилолов на мезопористом силикагеле, модифицированном никелем ($\text{MCM}(\text{Ni})$). Гидрирование проводили в диапазоне температур 80–170 °C и давлении 2 атм. Конверсия бензола, м-ксилола, о-ксилола, п-ксилола через 30 минут гидрирования составила 100 %, 78 %, 70 %, 82 % соответственно [4].

Было исследовано гидрирование бензола на аморфных сплавах на основе никеля и циркония. Однородные сплавы получали путем плавления заданных масс металлов в дуговой печи в атмосфере аргона. После полученные аморфные ленты нарезались на необходимую фракцию. Затем сплав погружали в реактор и окисляли при 350 °C в течение 17 ч и восстанавливали при той же температуре 3 часа. Исследования показали, что оптимальное повышение активности катализатора достигается при содержании никеля в объеме 50 % в сочетании с проведением 5–6 циклов реакций регенерации катализатора, включающих процессы окисления и восстановления. Однако конверсия бензола не превышает 15 % [5].

Известен катализатор, представляющий собой палладий на фторированной окиси алюминия с добавкой полирита. Катализатор обладает высокой селективностью и позволяет получить циклогексан хроматографической чистоты. Процесс проводили при температуре 205–209 °C, давлении водорода 30 атм., объемной скорости 1,0 ч⁻¹ и соотношении $\text{H}_2:\text{C}_6\text{H}_6 = 5$. На протяжении 60 час выход циклогексана 100 %. [6].

В рамках каталитического тестирования монометаллических никелевых и биметаллических NiAg катализаторов, методом газофазного гидрирования бензола было установлено, что все используемые катализаторы обладают 100 %-ной селективностью к циклогексану. Значительной особенностью полученных результатов является факт увеличения активности никеля в присутствии серебра для осажденных катализаторов. [7].

Известен способ получения циклогексана парофазным гидрированием бензола с использованием никель-хромового катализатора, основанный на протекании процесса в нескольких реакционных зонах. Процесс проводится при 240 °C, давлении 4–7 атм. и объемной скорости

подачи сырья и водорода – 1,2 и 480 соответственно. Содержание циклогексана в конечном гидрогенизате составляет около 99 % [8].

Авторами [9] на примере гидрирования толуола были изучены скелетные никелевые катализаторы, модифицированные различными металлами. Катализаторы готовили в высокочастотной плавильной печи с последующим выщелачиванием 10–20 % раствором NaOH. После этого образцы сушили в токе водорода при 150 °С. В результате было установлено, что на никеле промотированным железом при 120 °С и давлении водорода в 5 МПа выход по метилциклогексану составил 92–99 %.

Известен способ гидрирования толуола на катализаторе, представляющем собой никель, нанесенный на оксид алюминия, покрытый слоем оксида титана. Процесс проводился при 140 °С, давлении 3–15 атм и объемном расходе толуола 3,2 ч⁻¹. Максимально достигнутая конверсия толуола составляла 69 % при селективности по метилциклогексану 99,8 % [10].

Таким образом, поиск доступных никелевых катализаторов, позволяющих проводить гидрирование аренов при атмосферном давлении водорода, является актуальным.

Целью данной работы является изучение процесса гидрирования толуола на наноструктурированных никелевых катализаторах при атмосферном давлении и исследование влияния природы носителя и загрузки никеля на активность катализатора.

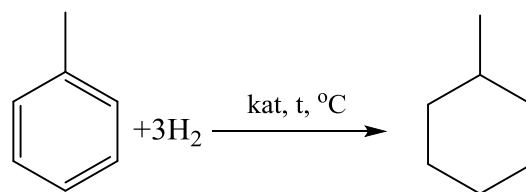
Изучение процесса гидрирования толуола проводилось в присутствии никелевых катали-

заторов, приготовленных методом пропитки носителей водным раствором гексагидрата хлорида никеля(II). В качестве носителей были использованы γ -Al₂O₃ (образец 1), цеолит NaX (образец 2), цеолит «Пентасил» (ZSM, образец 3) и композит, полученный взаимодействием гидроксида магния с борной кислотой (образец 4).

Использованные носители способны впитывать разное количество гексагидрата хлорида никеля, максимальное количество соли, которое способны впитать 5 г каждого носителя указано в таблице.

Восстановление активной металлической фазы проводили водным раствором NaBH₄ и гидразин гидратом.

Процесс гидрирования толуола проводили в реакторе вытеснения на неподвижном слое катализатора при атмосферном давлении водорода и температуре 160 °С. Мольное соотношение толуол : водород составляло 1:6 (2-кратный избыток водорода от стехиометрического).



Состав продуктов реакции анализировался методом ГЖХ, строение подтверждалось хромато-масс-спектрометрией. Во всех случаях селективность по метилциклогексану была равна 100 %. Полученные результаты представлены в таблице.

Результаты гидрирования толуола

Катализатор	1	2	3	4
Загрузка соли металла, г	0,2	0,8	0,1	5
Часы работы	Конверсия толуола, %			
1	100	100	0	100
2	66	100	0	95
3	58	27	0	77

При проведении процесса гидрирования толуола на катализаторе Ni/Al₂O₃ (образец 1) было установлено, что полная конверсия толуола в метилциклогексан достигается только в первый час работы, далее активность катализатора с течением времени падает до 58 %.

При проведении процесса на катализаторе Ni/NaX (образец 2) катализатор проявляет высокую каталитическую активность в течение

2 часов, однако далее конверсия резко падает. Гидрирование толуола на образце катализатора 3 провести не удалось.

При проведении процесса гидрирования толуола на катализаторе (образец 4) было установлено, что он проявляет высокую каталитическую активность в первые 2 часа работы, конверсия составляет 95–100 %. Спустя 3 часа конверсия снижается только до 77 %.

Из полученных данных можно сделать вывод, что на активность катализатора огромное влияние имеет загрузка соли металла, так, самым активным оказался образец 4, катализатор, при приготовлении которого носитель пропитан максимальным количеством соли никеля, наименее активным оказался образец 3 с наименьшей загрузкой прекурсора. Очевидно, что для получения активного и стабильного катализатора гидрирования аренов необходимы модифицированные способы пропитки носителей, позволяющие получать композиты, при химическом восстановлении которых получают катализаторы с высоким содержанием активной фазы.

Экспериментальная часть

Хромато-масс-спектральный анализ выполнен на приборе Хроматэк-Кристалл 5000 225238 (ЭУ, 70ЭВ). Количественный ГЖХ-анализ реакционной массы проводили на хроматографе Кристаллюкс-4000М (t_n 100–210 °С, $t_{исп}$ 250 °С, полярная колонка НР-5, l 50 м, d 0,32 мм, газ носитель – азот, детектор – ПИД, $t_{пид}$ 250 °С, растворитель – этанол).

Приготовление катализатора

Катализатор (1). К навеске носителя (γ - Al_2O_3 , ГОСТ 8136-85, фракция 1,0–1,5 мм, 5 г) добавляли водный раствор $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (0,2 г соли) до обесцвечивания раствора. Восстановление проводили смесью водного раствора $NaBH_4$ (3 порции по 0,1 г) и 1 мл $N_2H_4 \cdot H_2O$ при 90 °С в течение 1 ч;

Катализатор (2). К навеске носителя Ni/NaX 5 г добавляли $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ до обесцвечивания раствора (0,8 г). Восстановление активной фазы проводили аналогично.

Катализатор (3). К навеске носителя «Пентасил» (ZSM) 5 г добавляли водный раствор $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ до обесцвечивания раствора (0,1 г). Восстановление активной фазы проводили аналогично.

Катализатор (4). К навеске носителя, полученного прокаливанием водной суспензии гидроксида магния и борной кислоты (5 г), добавляли водный раствор $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ до обесцвечивания раствора (5 г). Восстановление проводили смесью водного раствора $NaBH_4$ (5 порций по 0,1 г) и 3 мл $N_2H_4 \cdot H_2O$ при 90 °С в течение 1 ч;

Проведение эксперимента

Реакцию проводили в реакторе проточного типа в токе водорода при атмосферном давлении

при температуре 160 °С. Лабораторный реактор представляет собой трубку из стали 12Х18Н10Т с внутренним диаметром 9 мм, помещенную в электрическую печь с высотой зоны нагрева 200 мм. Источником водорода является генератор водорода ГВ-7 с регулируемой подачей газа. Катализатор загружали в реактор во влажном виде, сверху засыпали инертный носитель (кварцевая насадка той же фракции) слоем толщиной 10 мм, после чего осушали в токе водорода при 300 °С непосредственно перед реакцией в течение 2 часов. После подготовки катализатора в реактор при заданной температуре дозировали толуол и требуемое количество водорода прямотоком сверху вниз.

Гидрирование толуола.

1) На катализатор 1 подается водород с расходом 1,3 л/ч. Одновременно с водородом прямоточно с ним с расходом 0,9 мл/ч подается толуол. Температура 160 °С. Конверсия толуола спустя 3 часа работы составила 58 %. масс-спектр, m/e (Iотн, %): 97,7 (7,1) [M^+], 96,8 (100), 95,9 (60,1), 83,4 (17,9) 82,5 (21,1), 80 (16,0), 67,0 (12,6).

2) На катализатор 2 подается водород с расходом 1,3 л/ч. Одновременно с водородом прямоточно с ним с расходом 0,9 мл/ч подается толуол. Температура 160 °С. Конверсия толуола спустя 3 часа работы составила 27 %.

3) На катализатор 3 подается водород с расходом 1,3 л/ч. Одновременно с водородом прямоточно с ним с расходом 0,9 мл/ч подается толуол. Температура 160 °С. Конверсия толуола спустя 3 часа работы составила 0 %.

4) На катализатор 4 подается водород с расходом 1,3 л/ч. Одновременно с водородом прямоточно с ним с расходом 0,9 мл/ч подается толуол. Температура 160 °С. Конверсия толуола спустя 3 часа работы составила 77 %.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Bianchini, C., Meli, A., Vizza, F. Hydrogenation of Arenes and Heteroaromatics // The handbook of homogeneous hydrogenation. 2006, p. 455–488.
2. Jasik, A., Wojcieszak, R., Monteverdi, S., Ziolk, M., Bettahar, MM. Study of Nickel Catalysts Supported on Al_2O_3 , SiO_2 or Nb_2O_5 Oxides // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. V. 242(1–2), 2005, p. 81–90.
3. Zielinski, M., Pietrowski, M., Wojciechowska, M. The effect of preparation of Ni/MgF_2 catalysts on the hydrogenation of benzene activity // Polish J. of Environ. Stud. V. 18(5), 2009, p. 965–969.
4. Изучение кинетики реакций гидрирования бензола и ксилолов на мезопористом силикагеле, модифицированном никелем / Е. О. Филиппова [и др] // Роль Хромато-

графии в Separation Science (г. Сочи, 28 октября – 05 ноября 2018 года) : Тезисы докладов VII Всероссийского симпозиума и Школы-конференции молодых ученых, посвященных 115-летию со дня открытия хроматографии русским ученым М. С. Цветом. / Самарский университет. – Самара : Издательский дом «Граница», 2018. – С. 128–129.

5. *Takahashi, T., Higashi, S., Kai, T., Kimura, H., & Masumoto, T.* Benzene hydrogenation activity of nickel catalysts prepared from amorphous Ni-Zr alloys. *Catalysis Letters*. V. 26(3–4), 1994, p. 401–409.

6. Пат. 288894 А1 SU МПК B01J 23/44, B01J 21/04, B01J 23/10. Катализатор для гидрирования бензола в циклогексан / В. И. Аваев, Х. М. Миначев, М. А. Ряшенцева. Заявка № 1376622/23-4; заявл. 12.22.1969; опубл. 12.08.1970.

7. *Wojcieszak, R., Monteverdi, S., Ghanbaja, J., Bettahar M.M.* Study of Ni–Ag/SiO₂ catalysts prepared by reduction in aqueous hydrazine // *Journal of Colloid and Interface Science*. V. 317, 2008, p. 166–174.

8. Пат. 2701735 C1 РФ МКП C07C 13/18, C07C 5/10, B01J 23/72, B01J 23/86, B01J 23/883, B01J 23/885. Способ получения циклогексана / А. В. Герасименко, С. В. Ардамаков. Заявка № 2018146330; заявл. 24.12.2018; опубл. 01.10.2019 Бюл. № 28.

9. Синтез метилциклогексана на модифицированных никелевых катализаторах / Р. А. Ташкараев, Б. Ш. Кедельбаев, Н. К. Сатыбалдиева, Т. Н. Абдиев // *Наука и современность*, № 7–2, 2010, 164–167 с.

10. Пат. 2679125 C1 РФ, МКП B01J 23/755, B01J 37/02, B01J 37/18, C07C 5/10, B01J 21/04, B01J 21/06. Катализатор гидрирования ароматических углеводородов и использующий его способ обработки путем гидрирования / К. Имагава, Х. Кобаяси, А. Мута, С. Иноуэ. Заявка № 2017134680; заявл. 23.03.2023; опубл. 06.02.2019.

REFERENCES

1. *Bianchini, C., Meli, A., Vizza, F.* Hydrogenation of Arenes and Heteroaromatics // *The handbook of homogeneous hydrogenation*. 2006, p. 455–488.

2. *Jasik, A., Wojcieszak, R., Monteverdi, S., Ziolek, M., Bettahar, M.M.* Study of Nickel Catalysts Supported on

Al₂O₃, SiO₂ or Nb₂O₅ Oxides // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. V. 242(1–2), 2005, p. 81–90.

3. *Zielinski, M., Pietrowski, M., Wojciechowska, M.* The effect of preparation of Ni/MgF₂ catalysts on the hydrogenation of benzene activity // *Polish J. of Environ. Stud.* V. 18(5), 2009, p. 965–969.

4. Изучение кинетики реакций гидрирования бензола и ксилолов на мезопористом силикагеле, модифицированном никелем / Е.О. Филиппова [и др.] // *Роль Хроматографии в Separation Science (г. Сочи, 28 октября – 05 ноября 2018 года): Тезисы докладов VII Всероссийского симпозиума и Школы-конференции молодых ученых, посвященных 115-летию со дня открытия хроматографии русским ученым М.С. Цветом.* / Самарский университет. – Самара : Издательский дом "Граница", 2018. – С. 128–129.

5. *Takahashi, T., Higashi, S., Kai, T., Kimura, H., & Masumoto, T.* Benzene hydrogenation activity of nickel catalysts prepared from amorphous Ni-Zr alloys. *Catalysis Letters*. V. 26(3–4), 1994, p. 401–409.

6. Пат. 288894 А1 SU МПК B01J 23/44, B01J 21/04, B01J 23/10. Катализатор для гидрирования бензола в циклогексан / В.И. Аваев, Х.М. Миначев, М.А. Ряшенцева. Заявка № 1376622/23-4; заявл. 12.22.1969; опубл. 12.08.1970.

7. *Wojcieszak, R., Monteverdi, S., Ghanbaja, J., Bettahar M.M.* Study of Ni–Ag/SiO₂ catalysts prepared by reduction in aqueous hydrazine // *Journal of Colloid and Interface Science*. V. 317, 2008, p. 166–174.

8. Пат. 2701735 C1 РФ МКП C07C 13/18, C07C 5/10, B01J 23/72, B01J 23/86, B01J 23/883, B01J 23/885. Способ получения циклогексана / А.В. Герасименко, С.В. Ардамаков. Заявка № 2018146330; заявл. 24.12.2018; опубл. 01.10.2019 Бюл. № 28.

9. Синтез метилциклогексана на модифицированных никелевых катализаторах / Р.А. Ташкараев, Б.Ш. Кедельбаев, Н.К. Сатыбалдиева, Т.Н. Абдиев // *Наука и современность*, № 7–2, 2010, 164–167 с.

10. Пат. 2679125 C1 РФ, МКП B01J 23/755, B01J 37/02, B01J 37/18, C07C 5/10, B01J 21/04, B01J 21/06. Катализатор гидрирования ароматических углеводородов и использующий его способ обработки путем гидрирования / К. Имагава, Х. Кобаяси, А. Мута, С. Иноуэ. Заявка № 2017134680; заявл. 23.03.2023; опубл. 06.02.2019.

**V. M. Mokhov, D. N. Nebykov, P. E. Antonova
M. A. Lagutin, V. V. Shemet, D. S. Kosyanenko**

INVESTIGATION OF THE TOLUENE HYDROGENATION PROCESS IN THE PRESENCE OF DEPOSITED NICKEL NANOCATALYSTS

Volgograd State Technical University

Abstract. New nickel catalysts for hydrogenation of aromatic compounds at atmospheric pressure of hydrogen have been studied. It is found that the efficiency and stability of the catalysts increases in proportion to the amount of the active metal phase.

Keywords: hydrogenation of arenes, catalysis.