

## **НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ, СТАБИЛИЗОВАННЫЕ В АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ СРЕДАХ, В ЖИДКОФАЗНОМ ГИДРИРОВАНИИ АРЕНОВ**

**А.В. Быков, Е.С. Бахвалова, Л.Ж. Никошвили, Г.Н. Демиденко,  
Ю.В. Спиридонова, А.И. Домакова**

*ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», г. Тверь*

Исследована возможность создания активных и селективных каталитических систем жидкофазного гидрирования аренов на основе никеля, стабилизированного в ароматических полимерных средах. Показана возможность ведения процесса со скоростями, сопоставимыми со скоростями процессов, достигаемыми на платиносодержащих полимерстабилизированных системах.

**Ключевые слова:** *гидрирование аренов, ароматические сетчатые полимеры*

Каталитические процессы вовлечены в производство широкого ряда продуктов как основного так тонкого органического синтеза. Каталитические системы гидрирования, окисления, риформинга часто включают в свой состав платину, палладий, рутений, родий, серебро и другие металлы с высокой биржевой стоимостью [1-9].

Высокие мировые цены на платину и чувствительность платиносодержащих систем к каталитическим ядам стимулируют исследования по созданию свободных от платины каталитических систем [10-17]. Основными задачами таких исследований являются воспроизведение активности и интегральной селективности каталитических процессов в операционных условиях не хуже, чем характерных для этих процессов в присутствии платины.

Целью настоящей работы является исследование возможности замены платиносодержащих полимерстабилизированных систем гидрирования аренов свободными от платины никельсодержащими системами с сохранением операционных условий процессов гидрирования аренов.

### **Методы и методики**

*Методика синтеза никельсодержащих катализаторов на основе лабораторно-синтезированных полимеров*

Полимерные сетки получены сшивкой 0,02 моль ароматических субстратов метилалем (0,06 моль) в среде 1,2-дихлорэтана в присутствии хлорида железа III. Сшивка проводилась по следующей схеме: в хорошо

перемешиваемую смесь субстрата и хлорида железа III в дихлорэтано при 40 °С в течении часа по каплям прикапывался метилаль, после чего смесь при постоянном перемешивании выдерживалась 5 часов при 45 °С, затем температура поднималась до 80 °С, и синтез продолжался при этой температуре 19 часов. По завершении синтеза полимеры отмывали метанолом в аппарате Сокслета в течение 24 часов и затем сушили в вакууме при 60 °С в течение суток. Субстратом для полимера С5 служил нафталин, для полимера С12 - эквимольная смесь бензола и антрацена. Готовые полимеры представляют собой тонкие порошки.

Коммерчески доступный стирол-дивинилбензольный сополимер MN100 был измельчён до фракции менее 63 мкм, последовательно отмыт водой, ацетоном и высушен на воздухе при температуре 70 °С.

Каталитические системы Ni/C5, Ni/C12, и Ni-Co/C5 и Ni-Co/C12 и Ni/MN100 были синтезированы путем пропитки порошков полимеров по влагоемкости раствором ацетата никеля или смеси ацетатов никеля и кобальта, и последующей сушки при 60 °С.

Референтная каталитическая система 1%Pt/MN100 готовилась пропиткой порошка полимера по влагоемкости с последующей сушкой на воздухе при 70 °С.

#### *Методика восстановления катализаторов водородом*

Восстановление катализаторов в токе водорода проходило в трубчатом реакторе при температуре 300°С. Для этого порошок катализатора заворачивали в стеклоткань и помещали в трубчатый реактор. Всю систему продували азотом для удаления воздуха и подавали водород со скоростью 100 мл/мин, реактор разогревали до 300°С. Время восстановления катализатора составляло 3 часа после достижения температуры в реакторе 300°С. По истечении времени восстановления реактор охлаждали в атмосфере водорода и вновь продували азотом.

#### *Методика восстановления катализатора гипофосфитом натрия*

В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником и капельной воронкой, вносили 10 мл дистиллированной воды, навеску катализатора. После чего смесь нагревалась до 95 °С, и в реакционную массу прикапывался раствор гипофосфита натрия, взятого в двукратном мольном избытке по отношению к никелю. После внесения гипофосфита натрия смесь выдерживалась при 95 °С при непрерывном перемешивании, после чего катализатор отделялся от раствора и сушился в вакууме при 60 °С в течение ночи.

#### *Методика гидрирования аренов*

В реактор-автоклав, снабжённый магнитной мешалкой, помещался предварительно восстановленный катализатор. После чего добавлялось рассчитанное количество субстрата (0,25моль/л) и 40 растворителя (додекан для бензола, тетрадекан для нафталина). Реактор герметизировали, продували азотом, устанавливали давление 3 МПа, скорость перемешивания - 1000 об/мин, и нагревали в атмосфере азота.

В случае гидрирования бензола целевая температура составляла 230 °С, в случае нафталина 250 °С. После достижения необходимой температуры отбирали нулевую пробу, заменяли атмосферу азота водородом и устанавливали давление 5 МПа. Через 120 минут отбирали пробу катализата.

*Методика анализа катализата*

Катализат анализировали с помощью метода газовой хроматомасс-спектрометрии на хроматомасс-спектрометре PQ-2010s, оснащённом капиллярной колонкой HP-1MS, по следующей температурной программе: 50 °С (8 мин) → 15 °С /мин (180 °С). Температуры испарителя, интерфейса хроматограф-масс-спектрометр и камеры ионизации составляли 200 °С. Газом-носителем являлся гелий с линейной скоростью 20,6 см/с.

*Методика исследования полимеров методом термогравиметрии, сопряжённой с масс-спектрометрией*

Термогравиметрический анализ исследуемых полимеров выполнялся на термовесах TG 209 F1 YRIS. Аргон использовали в качестве среды и защитного газа. Анализ выполнялся по следующей программе: 40°С (5 мин) → 10°С/мин (600°С) → 600°С (10 мин). Активный поток аргона через печь термовесов составлял 20 мл в минуту, скорость защитного потока на протяжении анализа – 20 мл в минуту. Часть паро-газового потока из печи термовесов по обогреваемому кварцевому капилляру отводилась на квадрупольный масс-спектрометр, снабжённый источником ионизации электронным ударом. Масс-спектры регистрировались циклично в диапазоне 2-150 m/z.

*Исследование удельной площади поверхности*

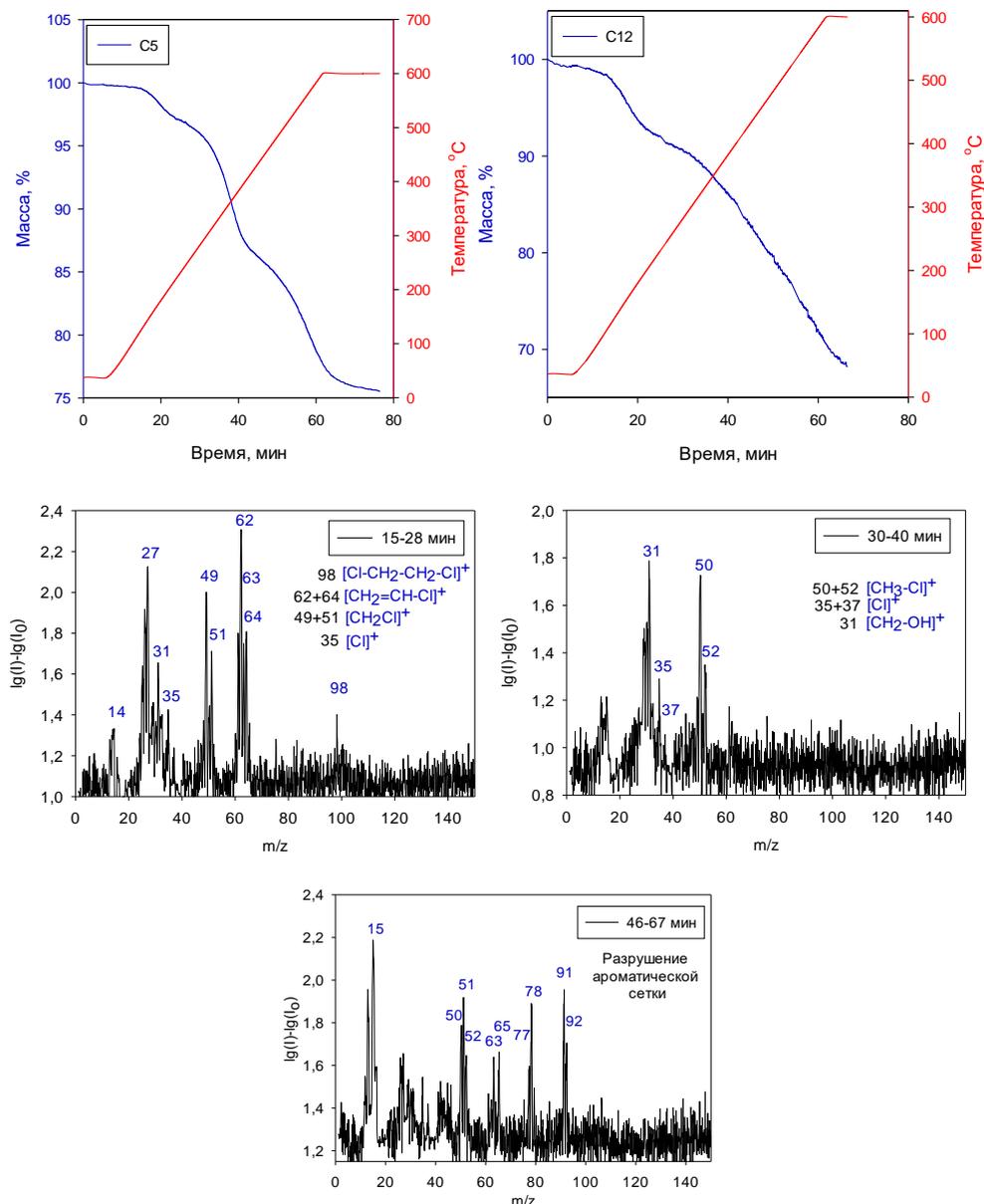
Определение удельной площади поверхности полимеров осуществлялось методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием прибора Beckman coulter SA 3100, (Coulter corporation, Miami, Florida) и прибора подготовки образцов Beckman coulter Sa-Prep (Coulter corporation, Miami, Florida).

**Результаты и их обсуждение**

В ходе исследования сшивкой метилалем были синтезированы нерегулярные нафталиновый (С5) и бензол-антраценовый (С12) полимеры. Анализ удельной поверхности показал, что для полимера С5 она составляет 943 м<sup>2</sup>/г, полимера С12 - 628 м<sup>2</sup>/г, что сопоставимо с удельной площадью поверхности 800-1000 м<sup>2</sup>/г коммерчески доступного полимера MN100.

Для установления границ температурной стабильности полимеров С5 и С12 были выполнены термогравиметрические исследования, сопряжённые с масс-спектрометрией отходящего парогазового потока (рис. 1). Анализ термограмм показывает, что оба синтезированных полимера имеют три совпадающих области потери массы: 78-230 °С, 240-

420 °С и 420-600 °С, при этом максимумы скорости потери массы для С5 и С12 для второго и третьего диапазонов соответствуют 358 °С и 373, 559 и 588 °С, соответственно.



Р и с . 1. Термограммы образцов полимеров С5 и С12 суммарные масс-спектры паро-газового потока в областях потерь масс

Анализ масс-спектров первого и второго диапазонов выявил паттерн, характерный для присутствия атомов хлора. При этом первый диапазон обоих полимеров выявил ион 98  $m/z$ , который может быть отнесён к молекулярному иону 1,2-дихлорэтана, также обнаружены

характерные для этого соединения осколочные ионы. Таким образом, первый диапазон потери массы обоими полимерами отвечает испарению из полимерных сеток растворителя 1,2-дихлорэтана. Анализ масс-спектров паро-газового потока второй области потери массы показывает отщепление от полимерной матрицы хлорметиленовых и гидроксиметиленовых фрагментов. В масс-спектрах, отвечающих третьему диапазону потери массы обоих полимеров четко выявлена серия ионов, характерная для распада алкиларенов, что отвечает разрушению полимерной сетки. Следовательно, только два диапазона потери массы (240-420 °С и выше 420 °С) связаны с модификацией и разрушением полимерной матрицы, причём диапазон 240-420 °С приводит к удалению хлора, кислорода и гидрофобизации полимерных матриц, что улучшает их сродство к гидрофобным субстратам и растворителями.

Полученные полимеры были использованы для приготовления каталитических систем гидрирования аренов. В тонкие порошки полимеров были введены ацетаты металлов, и получены системы Ni/C5, Ni/C12, Ni-Co/C5, Ni-Co/C12. Теоретическое содержание никеля в монометаллических системах составляет 10%мас. Теоретическое содержание каждого металла в биметаллических системах - 5%масс. В качестве референтных систем были синтезированы Ni/MN100 и 1%Pt/MN100 с использованием порошка промышленного стирол-дивинилбензолного сополимера.

Каталитические системы восстанавливали в токе молекулярного водорода при 300 °С или в водной среде гипофосфитом натрия. Результаты каталитического тестирования полученных систем представлены в таблице 1.

Из результатов каталитического тестирования следует, что для исследованных систем восстановление в токе молекулярного водорода приводит к получению эффективных каталитических систем только в случае платиносодержащих катализаторов. Восстановление гипофосфитом натрия никельсодержащих систем позволяет получить активные и селективные катализаторы гидрирования аренов, не уступающие по своим характеристикам платиносодержащим системам, а замена платины на никель, с учётом увеличения массовой доли никеля по отношению к платине в 10 раз, приводит к уменьшению стоимости каталитической системы более чем в 125 раз.

Т а б л и ц а 1

Степень превращения субстрата и селективность за 2 часа эксперимента

	Субстрат	T, °С	X,% (S, %)
1%Pt/MN100_H2	Бензол	230	94,7 (100,0 циклогексан)
1%Pt/MN100_H2	Нафталин	250	79,6 (98,4 тетралин)

Ni/MN100_H2	Бензол	230	3,1 (100,0 циклогексан)
NiCo/MN100_H2	Бензол	230	2,3 (100,0 циклогексан)
Ni/C5_H2	Бензол	230	1,1 (100,0 циклогексан)
Co/C5_H2	Бензол	230	1,2 (100,0 циклогексан)
Ni-Co/C5_H2	Бензол	230	0,9 (100,0 циклогексан)
Ni-Co/C5_H2	Нафталин	250	0,7 (99,8 тетралин)
Ni/C5_P	Бензол	230	92,3 (100,0 циклогексан)
Co/C12_P	Бензол	230	0,3 (100,0 циклогексан)
Co/C12_P	Нафталин	250	0,2 (99,8 тетралин)
Ni/C12_P	Бензол	230	94,7 (100,0 циклогексан)
Ni/C12_P	Нафталин	250	83,8 (98,8 тетралин)

### Заключение

В исследовании показана возможность создания стабилизированной в ароматических полимерных средах никельсодержащей каталитической системы, позволяющей в операционных условиях, отвечающих работе платиносодержащих каталитических систем воспроизводить активность и интегральную селективность процесса жидкофазного гидрирования аренов, характерную для платиносодержащих каталитических систем.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00090.*

### Список литературы

1. Bartholomew C.-H., Farrauto R. J. Fundamentals of Industrial Catalytic Processes, 2nd Edition. -Wiley: New York. - 2010. ISBN: 978-0-471-73007-1
2. Farrauto R.J., Dorazio L., Bartholomew C. Introduction to Catalysis and Industrial Catalytic Processes, Wiley: New York. – 2015. ICBN 978-1-118-45460-2
3. Kalenchuk, A.N., Koklin, A.E., Bogdan, V.I., Kustov, L.M. Hydrogenation of naphthalene and anthracene on Pt/C catalysts // Russ. Chem. Bull. Int. Ed. – 2018. – Т. 67. – С. 1406–1411.
4. Sassykova, L.R. Development of catalysts for the hydrogenation of the aromatic ring in gasolines // Chem. Biochem. Eng. Q. – 2017. – Т. 31. – С. 447–453.
5. Stanislaus, A.; Cooper, B.H. Aromatic hydrogenation catalysis: A review // Catal. Rev. Sci. Eng. – 1994. - Т. 36. – С. 75–123.
6. Foppa, L.; Dupont, J. Benzene partial hydrogenation: Advances and perspectives // Chem. Soc. Rev. – 2015. – Т. 44. – с. 1886–1897.
7. Al Obaidi, Y.; Kozminski, M.; Ward, J.; Johnson, M.; Guevremont, J.M. Hydrodearomatization of distillates and heavy naphtha over a precious metal hydrogenation catalyst and the determination of low aromatic content // Ind. Eng. Chem. Res. – 2018. – Т. 57. – С. 12029–12035.

8. Pushkarev, V.V.; An, K.; Alayoglu, S.; Beaumont, S.K.; Somorjai, G.A. Hydrogenation of benzene and toluene over size controlled Pt/SBA-15 catalysts: Elucidation of the Pt particle size effect on reaction kinetics // *J. Catal.* – 2012. – Т. 292, С. 64–72.
9. Baghbanian, S.M.; Farhang, M.; Vahdat, S.M.; Tajbakhsh, M. Hydrogenation of arenes, nitroarenes, and alkenes catalyzed by rhodium nanoparticles supported on natural nanozeolite clinoptilolite // *J. Mol. Catal. A.* – 2015. – Т. 407. – С. 128–136.
10. Argyle, M.D.; Bartholomew, C.H. Heterogeneous catalyst deactivation and regeneration: A review // *Catalysts.* – 2015. – Т. 5. – С. 145–269.
11. Albers, P., Pietsch, J., Parker, S.F. Poisoning and deactivation of palladium catalysts // *J. Mol. Catal. A.* – 2001. – Т. 173. – С. 275–286.
12. Arribas D., Villalobos-Vilda V., Tosi E., Lacovig P., Baraldi A., Bignardi L., Lizzit S., Martínez J.I., de Andres P.L., Gutiérrez A., Martín-Gago J. A., Merino P. In situ observation of the on-surface thermal dehydrogenation of n-octane on Pt(111) // *Nanoscale.* – 2023. – Т. 15. С. 14458-14467.
13. Sizova, I.A., Antonov, S.V., Serdyukov, S.I., Maksimov, A.L. Naphthalene hydrogenation over nickel–tungsten sulfide catalysts synthesized in situ from DMSO–hydrocarbon medium emulsions // *Pet. Chem.* – 2017. – Т. 57. – С. 66–70
14. Parsafard, N.; Peyrovi, M.H.; Hajiabadi, M.A. Effect of textural properties of Ni (Nano)-supported catalysts on the selective benzene hydrogenation in the vapor phase // *Iran. J. Catal.* – 2019. – Т. 9. – С. 241–249.
15. Coughlan, B.; Keane, M. A Catalyst deactivation during the hydrogenation of benzene over nickel-loaded Y zeolites // *J. Mol. Catal.* – 1992. – Т. 71. – С. 93–109.
16. Toppinen, S., Rantakyla, T.-K., Salmi, T., Aittamaa, J. Kinetics of the liquid-phase hydrogenation of benzene and some monosubstituted alkylbenzenes over a nickel catalyst // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 1996. – Т. 35. – С. 1824–1833.
17. Rautanen, P.A., Lylykangas, M.S., Aittamaa, J.R., Krause, A.O.I. Liquid-phase hydrogenation of naphthalene and tetralin on Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: kinetic modeling // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2002. – Т. 41. – С. 5966–5975.

*Об авторах:*

БЫКОВ Алексей Владимирович – кандидат химических наук, доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», e-mail: bykovav@yandex.ru

НИКОШВИЛИ Линда Жановна – кандидат химических наук, доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», e-mail: nlinda@science.tver.ru

БАХВАЛОВА Елена Сергеевна – аспирант, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», e-mail: chemicalgirl95@mail.ru

ДЕМИДЕНКО Галина Николаевна – кандидат химических наук, доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», e-mail: xt345@mail.ru

СПИРИДОНОВА Юлия Викторовна – студентка 4 курса, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», e-mail: ratanovajulia@mail.ru

ДОМАКОВА Александра Ивановна – студентка 4 курса, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», e-mail: domakova02@bk.ru

**Ni-CONTAINING CATALYTIC SYSTEMS STABILIZED  
IN AROMATIC POLYMER MATRICES FOR LIQUID-PHASE  
HYDROGENATION OF ARENES**

**A.V. Bykov, E.S. Bakhvalova, L.Zh. Nikoshvili, G.N. Demidenko,  
Yu.V. Spiridonova, A.I. Domakova**

*Tver State Technical University, Tver*

In the current work, the possibility of the development of active and selective catalytic systems for the liquid-phase hydrogenation of aromatics was studied. The Ni-containing systems stabilized in the aromatic polymer networks were developed. The synthesized catalysts were shown to provide the hydrogenation rates equal to those obtained by using the Pt-containing catalysts supported on hypercrosslinked polymers.

**Keywords:** *arene hydrogenation, aromatic polymer networks*

Дата поступления в редакцию: 11.10.2023.  
Дата принятия в печать: 06.11.2023.