

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.128/.128.5+ 544.41:544.342-145

### КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ЖИДКОФАЗНОГО ГИДРИРОВАНИЯ АНИЛИНА

**А.В.Быков, Г.Н.Демиденко, А.А.Добрянская, З.О.Нехаева,  
Л.Ж.Никошвили**

Тверской государственной технической университет, Тверь

Работа посвящена изучению процесса жидкофазного гидрирования анилина в присутствии каталитических систем на основе металлов платиновой группы, стабилизированных в сверхсшитом полистироле. Изучена активность и селективность процесса в присутствии каталитических систем Pd/MN100, Pt/MN100, Ru/MN100. Методами ИК-спектроскопии, термогравиметрии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии изучены стабильность полимера в процессе каталитического цикла и состав металлосодержащих фаз наиболее селективного катализатора.

**Ключевые слова:** гидрирование анилина, катализатор, стабильность.

DOI 10.26456/vtchem2019.1.9

Каталитическое восстановление ароматических соединений, в том числе, бензола, нафталина и анилина, находит применение как тест-реакции активности металлосодержащих каталитических систем [1], так и в реальных процессах нефтехимической промышленности. В таких системах активность и стабильность в значительной степени зависит от взаимодействия металлических частиц с носителем [2] и особенно сильно проявляется для систем, содержащих частицы от субнанометрового размера до нескольких нанометров [3-6].

Современные катализаторы гидрирования ароматических соединений имеют в качестве подложки неорганический носитель. Металл в таких катализаторах располагается на поверхности и склонен к истиранию в процессе работы, что уменьшает срок жизни катализатора. Такого недостатка лишены металл-содержащие системы, стабилизированные в сверхсшитых полимерных сетках.

Настоящая работа посвящена исследованию каталитической активности и стабильности систем на основе металлов платиновой группы, стабилизированных в промышленном сверхсшитом полистироле марки MN100, в реакции гидрирования анилина в алканах. В качестве растворителя использованы гексан и додекан. Все синтезированные металлосодержащие системы были предварительно восстановлены в токе водорода при 300 °С. Состав катализата изучался

методом газовой хроматомасс-спектрометрии. Стабильность каталитической системы и превращение активной фазы металла на поверхности катализатора были изучены методами инфракрасной спектроскопии диффузного отражения, рентгенофотозлектронной спектроскопии и термогравиметрии.

### 1 Методы и методики

Каталитические системы Pt/MN100, Pd/MN100, Ru/MN100, содержащие 2% металла были синтезированы пропиткой порошка полимера MN100 (Purolite Inc.) по влагоемкости раствором платиновой кислоты, ацетата палладия или основного хлорида рутения (IV), соответственно, после чего образцы сушили при 70 °С и восстанавливали при 300 °С в токе водорода (100 мл/мин) в течение трех часов.

Каталитический эксперимент: в реактор-автоклав загружали предварительно восстановленный катализатор, взвешенный с точностью до  $1 \cdot 10^{-4}$  г, добавляли расчетное количество анилина и 40 мл растворителя, после чего реактор герметизировали, продували азотом, устанавливали давление 3 МПа, устанавливали выбранную скорость перемешивания и грели до температуры 150 °С. После достижения температуры реакции азотную атмосферу заменяли водородом и вели реакцию, отбирая в установленное время 10 проб.

Методика хроматомасс-спектрометрического анализа катализата представлена в [7]. Методики инфракрасной спектроскопии, рентгенофотозлектронной спектроскопии (РФЭС) и термогравиметрии (ТГ) катализаторов представлены в [8].

### 2 Результаты каталитического тестирования

Исследование активности и селективности по циклогексиламину процесса жидкофазного гидрирования анилина в присутствии каталитических систем Pt/MN100, Pd/MN100, Ru/MN100 проводили в периодическом реакторе-автоклаве при общем давлении 3 МПа и температуре 150 °С в додекане и в гексане. Оценивали такие параметры процесса как селективность по циклогексиламину (S) и приведенную скорость при 50% конверсии субстрата ( $W_{50\%}$ ). Результаты каталитических тестов представлены в таблице 1 и на рисунке 1.

Таблица 1 – Результаты каталитического тестирования при конверсии анилина 50%

Катализатор	Гексан		Додекан	
	S, %	$W_{50\%}$	S, %	$W_{50\%}$
Pt/MN100	50.7	0.18	75.4	0.06
Ru/MN100	87.1	0.05	94.0	0.09
Pd/MN100	40.8	0.08	38.8	0.06

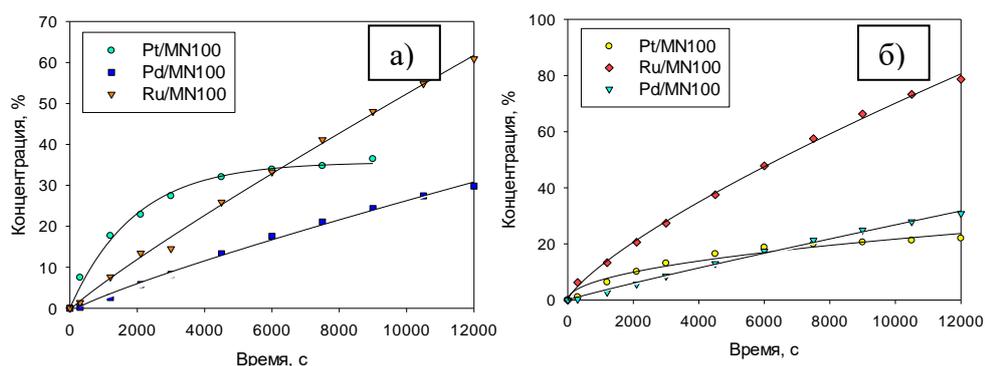


Рис. 1 - Зависимость концентрации циклогексиламина от времени при использовании различных каталитических систем при 150°C и 3 МПа в гексане а) и додекане б)

Как следует из представленных данных, наиболее селективно процесс протекает в присутствии рутениевой каталитической системы в среде додекана.

### 3. Стабильность каталитической системы Ru/MN100

В процессе ИК-исследования была изучена стабильность полимерной матрицы системы Ru/MN100 в ходе формирования катализатора и первого каталитического цикла (рис. 2). Как следует из рис. 2, в ходе восстановления каталитической системы наблюдается уменьшение интенсивности полос поглощения в диапазонах волновых чисел 3600-3100  $\text{см}^{-1}$  и 1800-1600  $\text{см}^{-1}$ , отвечающих поглощению карбоксильных групп, и возрастание интенсивности полосы поглощения 2400-2300  $\text{см}^{-1}$ , что соответствует поглощению адсорбированного углекислого газа, который в последствии, десорбируется.

Таким образом, в ходе восстановления каталитической системы происходит частичное декарбоксилирование полимерного носителя. Сравнение ИК-спектров восстановленного катализатора и катализатора после эксперимента показывают их совпадение, что говорит о стабильности полимерной матрицы в ходе каталитического цикла.

Для установления природы активной рутенийсодержащей фазы каталитической системы гидрирования анилина был проведен анализ исходной, восстановленной каталитической системы и каталитической системы после реакции методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Анализ состава поверхности каталитических систем представлен в таблице 2.

Как следует из данных табл. 2, в ходе восстановления происходит частичное удаление кислорода с поверхности полимера, что

согласуется с данными ИК о декарбосилировании, а уменьшение содержания азота позволяет предположить частичное дезаминирование полимера. Анализ спектров высокого разрешения подуровня Ru 2p восстановленного катализатора и катализатора после реакции позволил выделить только компонент Ru 2p<sub>3/2</sub> с энергией связи 281.3 эВ, что позволяет утверждать, что в ходе восстановления на поверхности катализатора формируется только фаза оксида рутения (IV) [9], которая не трансформируется в ходе каталитического цикла и является активной фазой катализатора.

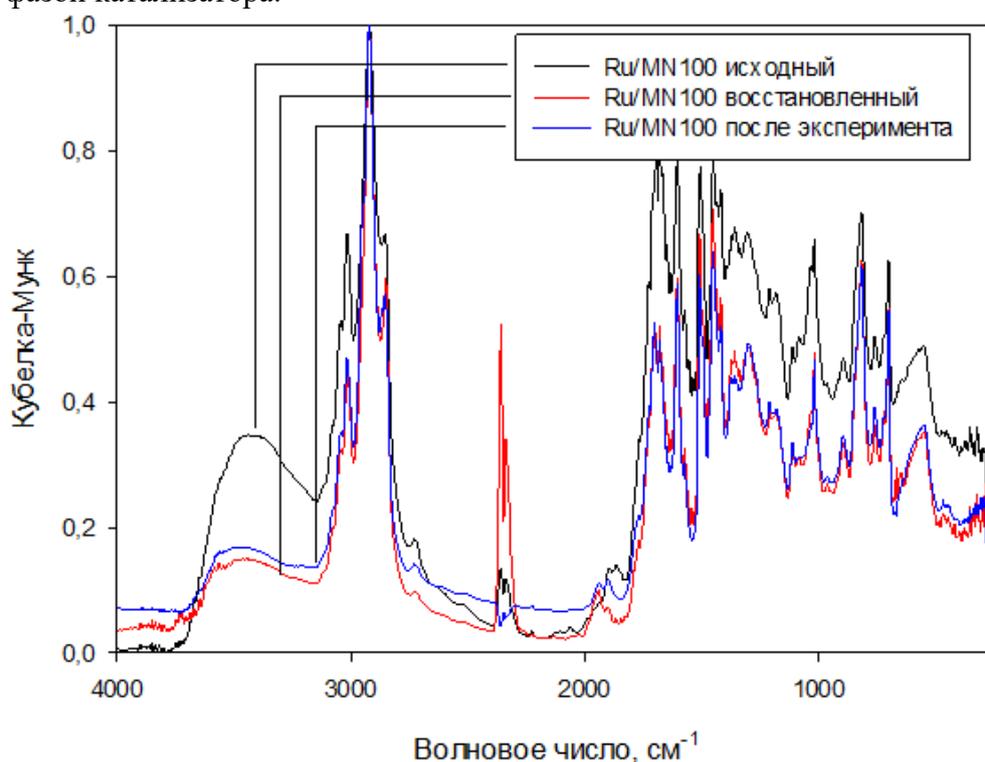


Рис. 2 – ИК-спектр диффузного отражения каталитической системы Ru/MN100

Таблица 2

Элементный состав поверхности катализатора Ru/MN100 в атомных процентах

Элемент	Исходный	Восстановленный	После реакции
C 1s	80.0	83.7	84.4
O 1s	15.0	10.4	10.3
N 1s	3.0	2.3	2.6
Cl 2p	0.3	0.8	0.2
Ru 3p <sub>3/2</sub>	1.7	2.8	2.5

Термогравиметрический анализ позволил установить, что при температуре восстановления (300 °С) каталитическая система совокупно теряет 2% массы в диапазоне температур от 40 до 300 °С, а восстановленная каталитическая система теряет только 0.2%, что согласуется с данными РФЭС и ИК о частичном декарбоксилировании полимерной матрицы в ходе восстановления катализатора и дальнейшей ее устойчивости.

Таким образом, каталитическая система Ru/MN100 позволяет достигать высокой селективности по циклогексиламину в жидкофазном процессе гидрирования анилина и остается стабильной в процессе каталитического цикла.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 16-08-00355).*

#### Список литературы

1. Toppinen S., Rantakyla T.-K., Salmi T., Aittamaa J. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1996. V. 35. P. 1824.
2. Vishwanathan V., Rajashekar M.S., Sreekanth G., Narayanan S. // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1991. V. 87. Iss. 20. P. 3449.
3. Gates B.C., *Catalytic Chemistry*, Wiley, Singapore, 1992, P. 384–387.
4. Del Angel G.A., Coq B., Figueras F. // *J. Catal.* 1985. V. 95. P. 167.
5. Fouche V., Magnoux P., Guisnet M. // *Appl. Catal.* 1990. V. 58. P. 189.
6. Martin G.A., Dalmon J.A. // *J. Catal.* 1982. V. 75. P. 233.
7. Демиденко Г.Н., Евдокимова Д.В., Забруская А.В., Быков А.В. // *Научно-технический вестник Поволжья*, 2016. Т. 5. С. 34–36.
8. Самойлова Г.В., Демиденко Г.Н., Никошвили Л.Ж., Быков А.В. // *Научно-технический вестник Поволжья*, 2016. Т. 5. С. 46–48.
9. NIST X-Ray Photoelectron Spectroscopy Database, Version 4.1; <http://srdata.nist.gov/xps/>

#### CATALYTIC SYSTEMS OF LIQUID PHASE HYDROGENATION OF ANILINE

**A.V. Bykov, G.N. Demidenko, A.A. Dobryanskaya, Z.O. Nekhaeva,  
L.Zh. Nikoshvili**

Tver State Technical University, Tver

The work is devoted to the process of liquid-phase hydrogenation of aniline in the presence of catalytic systems based on platinum group metals stabilized in super-cross-linked polystyrene. The activity and selectivity of the process were studied in the presence of catalytic systems Pd / MN100, Pt / MN100, Ru / MN100. The stability of the polymer during the catalytic cycle and the composition of the metal-containing phases of the most selective catalyst have

been studied by IR spectroscopy, thermogravimetry, and X-ray photoelectron spectroscopy.

**Keywords:** *hydrogenation of aniline, catalyst, stability*

*Об авторах:*

БЫКОВ Алексей Владимирович – к.х.н., доцент кафедры Биотехнологии и химии, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», e-mail: BykovAV@yandex.ru

ДЕМИДЕНКО Галина Николаевна – к.х.н., доцент кафедры Биотехнологии и химии, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», e-mail: xt354@mail.ru

ДОБРЯНСКАЯ Анастасия Андреевна – студент 2-го курса направления подготовки 18.04.01 Химическая технология (уровень магистратуры), e-mail: nastaysan@mail.ru

НЕХАЕВА Зинаида Олеговна – студент 1-го курса направления подготовки 18.04.01 Химическая технология (уровень магистратуры), e-mail: n\_zina@mail.ru

НИКОШВИЛИ Линда Жановна – к.х.н., доцент кафедры Биотехнологии и химии, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», e-mail: nlinda@science.tver.ru

Поступила в редакцию 11 декабря 2018 года