

УДК 541.128/.128.5

*И. М. ДЖЕЛДЫБАЕВА\**, *Ж. КАИРБЕКОВ*, *С. М. СУЙМБАЕВА*, *Э. Т. ЕРМОЛДИНА*

ДГП НИИ Новых химических технологий и материалов,  
ГПП Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Республика Казахстан.  
\*E-mail: indiko\_87@mail.ru

### **ЖИДКОФАЗНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНА НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ СКЕЛЕТНЫХ НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

**Аннотация.** В работе приведены результаты исследования процесса гидрирования циклопентадиена на модифицированных скелетных никелевых катализаторах. Показано, что активность многокомпонентных скелетных никелевых катализаторов при гидрировании циклопентадиена в значительной мере обусловлена природой добавок, вводимых в исходный сплав. Введение в сплав Cu, Pb, Ta, Zn, Mo-CuV и Mo приводит к росту активности ( $W = 14-280 \text{ см}^3/\text{мин}\cdot\text{г Ni}$ ) и селективности ( $K_s = 0,93-0,99$ ) гидрирования циклопентадиена, добавки Cr, Ti, Sn и Cr-Cu не оказывают существенного влияния. В результате при гидрировании циклопентадиена образуется промежуточный алкен – циклопентен. Это связано с циклическим строением циклопентадиена, обуславливающим образование идентичных молекул циклоалкена при присоединении водорода в любое положение. Насыщение циклопентадиена полностью заканчивается при поглощении 1 моля водорода, при этом можно получить с высоким выходом циклопентен.

**Ключевые слова:** катализатор, циклопентадиен, гидрирование, никель.

**Введение.** Одним из крупнотоннажных процессов нефтехимии и нефтепереработки является каталитическое гидрирование ненасыщенных углеводородов. Процессы гидрирования получили актуальность в силу наличия в олефиновых газовых потоках примесей ацетиленовых и диеновых углеводородов, удаление которых является важной задачей. Хотя разработан ряд процессов жидкостной очистки с применением растворителей для избирательного удаления ацетиленовых углеводородов, более экономичным оказывается их избирательное каталитическое гидрирование без вовлечения в реакцию самих алкенов [1,2].

Для повышения эффективности селективного гидрирования высоконенасыщенных примесей в углеводородных потоках необходим целенаправленный подход к выбору каталитической системы, которая должна удовлетворять определенному комплексу требований: высокая активность катализатора в процессе гидрирования, позволяющая доводить конверсию при-

месей практически до 100%, высокая селективность катализатора по алкену (не ниже 80%, а желательно – 95-99%), стабильность работы катализатора, нечувствительность катализатора к отравлению продуктами реакции, простота получения, легкость регенерации и низкая себестоимость катализатора.

В настоящее время в промышленности в качестве катализаторов селективного гидрирования используются различные нанесенные катализаторы, позволяющие увеличить поверхность активного компонента, предотвратить спекание и сэкономить дорогостоящий металл. В качестве активных компонентов нанесенных катализаторов гидрирования кратных углерод-углерод связей в промышленности используются металлы платиновой группы: Pt, Ph, Ru, Pd, нанесенные на носители. Несмотря на высокую избирательность гидрирования, применение катализаторов, содержащих благородные металлы, увеличивает себестоимость процесса. Наиболее применимым является катализатор гидрирования на основе никеля, обладающий высокой активностью и сравнительно низкой стоимостью по сравнению с катализаторами на основе благородных металлов [3].

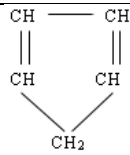
Весьма эффективными с промышленной точки зрения признаны многокомпонентные скелетные никелевые катализаторы, успешно используемые в различных гидрогенизационных процессах. Это обусловлено высокой активностью и селективностью; простотой приготовления и регенерации; стабильностью в работе, устойчивостью к отравлению. Интенсивными исследованиями последних лет показано, что модифицирование скелетного никеля различными металлами позволяет в широком диапазоне регулировать свойства катализатора [2-4].

В настоящей работе исследованы каталитическая активность и селективность многокомпонентных никелевых катализаторов в реакциях гидрирования циклопентадиена в этаноле.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В таблице 1 приведены физико-химические характеристики циклопентадиена.

Таблица 1 – Основные физико-химические характеристики циклопентадиена

Название, синонимы	Формула	Молекулярная масса	Температура кипения, °С	Плотность, $d_4^{20}$	Показатель преломления, $n_D^{20}$	Растворимость в:		
						воде	этаноле	гексане
Циклопентадиен-1,3		66,11	42,5	0,8048	1,4446	н.р.	∞	∞

Катализатор готовили следующим образом: навеску (0,4-0,8 г) измельченного, порошкообразного сплава, фракция 0,06-0,20 мм (состав сплавов приведен в таблице 1) обрабатывали 20 %-м раствором КОН при температуре 96 °С, на кипящей водяной бане в течение 2 ч. Отмывку водой от щелочи проводили дистиллированной водой декантацией 4-5 раз, до отрицательной реакции на ОН-ионы в промывной воде. Затем катализатор отмывали растворителем, в котором осуществляли гидрирование (этанол).

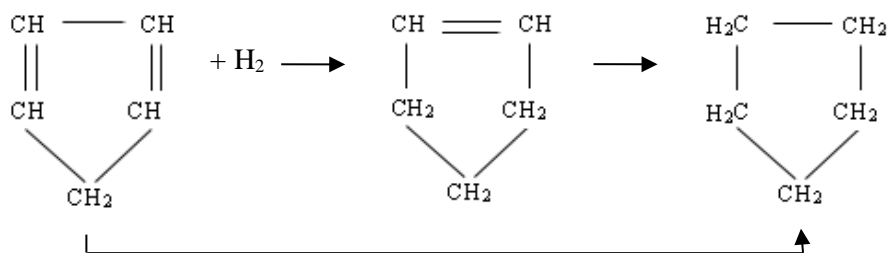
Гидрирование проводили в термостатированной каталитической "утке" [3-5] при атмосферном давлении и температуре 20 °С. Производилась одновременная регистрация скорости реакции (количество поглощенного водорода в единицу времени, см<sup>3</sup>/мин) и потенциала катализатора (мВ) относительно каломельного электрода сравнения по методике [3-5]. Перед реакцией катализатор насыщался водородом в растворителе (объем 25 см<sup>3</sup>) до установления обратимого водородного потенциала. Гидрирование проводили в кинетическом режиме (700-800 качаний/мин).

Коэффициент селективности гидрирования алкадиена (или алкина) определяли по формуле 1:

$$K_s = \frac{\text{выход алкена, \%}}{\text{выход (алкен+алкан), \%}} \quad (1)$$

Хроматографический анализ выполняли на Хромос ГХ-1000 («Хромос», Россия) с пламенно-ионизационным детектором в изотермическом режиме, используя капиллярную колонку ВР21 (FFAP) с полярной фазой (ПЭГ, модифицированный нитротерефталатом) длиной 50 м и внутренним диаметром 0,32 мм. В колонке поддерживали температуру 90 °С, температура в испарительной камере составляла 200 °С, газом-носителем служил гелий, объем вводимой пробы – 0,2 мкл. Пробы жидкой реакционной смеси отбирали в ходе опыта 2-3 раза.

Реакция гидрирования циклопентадиена может протекать по двум направлениям:



Кривые гидрирования циклопентадиена (рисунок 1) на модифицированных скелетных никелевых катализаторах имеют "ступенчатый" ход, отражающий стадийный характер реакции. Гидрирование циклопентадиена протекает с постоянной скоростью. К моменту поглощения 1 моля водорода

наблюдается перелом, и насыщение образовавшегося циклопентена идет с меньшей скоростью. Отношение  $W_{\text{днен}}/W_{\text{C=C}}$  составляет 1,6-4,0 и зависит от природы модифицирующих добавок (таблица 2). На катализаторах, содержащих добавки Cu, Pb, Mo-Cu и Bi наблюдается наибольшее отношение  $W_{\text{днен}}/W_{\text{C=C}} = 2,2-4,0$ . Стадийный характер гидрирования циклопентадиена фиксируется также на потенциометрических кривых. Начальное смещение потенциала катализаторов в зависимости от природы модифицирующих добавок в Ni-Al сплаве составляет  $\Delta E = 150-340$  мВ. Насыщение циклопентена идет при более катодных значениях потенциала ( $\Delta E = 70-120$  мВ).

Таблица 2 – Гидрирование циклопентадиена на многокомпонентных скелетных никелевых катализаторах в этаноле

Состав сплава	Содержание Ni-Al-Me масс. %	Циклопентадиен			
		W C=C-C=C	W C=C	$\Delta E_{\text{нач.}}$	$K_s$
1	2	3	4	5	6
Ni-Al	50-50	100	52	270	0,92
Ni-Al-Cu	40-55-5	145	58	180	0,98
Ni-Al-Cu	30-60-10	280	70	150	0,99
Ni-Al-Ag	48-50-2	136	76	260	0,97
Ni-Al-Zn	43-44-13	158	84	200	0,97
Ni-Al-Zn	28-36-36	250	135	190	0,99
Ni-Al-Ti	47-50-3	102	60	310	0,96
Ni-Al-Zr	45-50-5	90	54	290	0,94
Ni-Al-Sn	45-50-5	105	66	290	0,93
Ni-Al-Pb	40-50-10	180	63	270	0,98
Ni-Al-Ta	45-50-5	170	68	300	0,97
Ni-Al-Bi	45-50-5	158	77	260	0,98
Ni-Al-Cr	47-50-3	100	64	250	0,92
Ni-Al-Mo	45-50-5	144	72	340	0,98
Ni-Al-Mn	40-50-10	50	29	270	0,91
Ni-Al-Fe	45-50-5	56	32	240	0,95

Продолжение таблицы 2					
1	2	3	4	5	6
Ni-Al-Pd	48-50-2	83	58	280	0,93
Ni-Al-Ti-Mo	44-50-3-3	120	65	260	0,97
Ni-Al-Mo-Cr	44-50-3-3	87	47	230	0,95
Ni-Al-Cr-Cu	42-50-3-5	169	65	300	0,97
Ni-Al-Ti-Cu	42-50-3-5	92	42	200	0,95
Ni-Al-Ti-Cu	42-50-3-5	73	42	210	0,94

W – активность катализатора, см<sup>3</sup>/мин·гNi; ΔE<sub>нач.</sub> – начальное смещение потенциала катализатора, мВ; K<sub>s</sub> – коэффициент селективности.

Активность многокомпонентных скелетных никелевых катализаторов в значительной мере обусловлена природой добавок, вводимых в исходный сплав. Введение Cu, Pb, Ta, Zn, Mo-CuVb и Mo приводит к росту активности ( $W=14-280$  см<sup>3</sup>/мин·гNi). Добавки Cr, Ti, Sn и Cr-Cu не оказывают существенного влияния на активность катализатора (таблица 2).

Введение подавляющего большинства легирующих элементов в исходный сплав приводит к росту селективности гидрирования циклопентадиена: K<sub>s</sub> возрастает до 0,93-0,99. Исключение составляют Cr и Mn (K<sub>s</sub>=0,91-0,92) (рисунки 1, 2 и таблица 2).

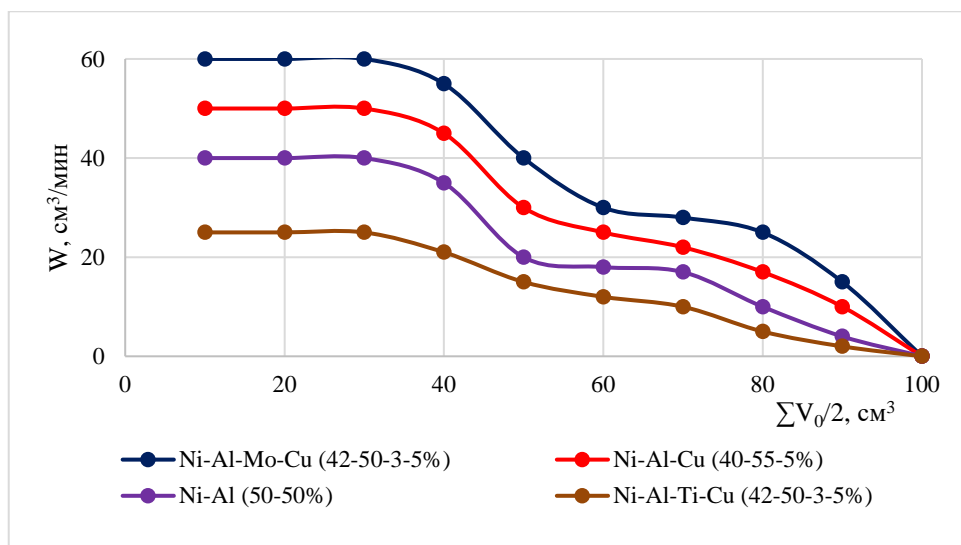


Рисунок 1 – Кривые гидрирования циклопентадиена ( $A_{H_2} = 100$  см<sup>3</sup>) в этаноле на многокомпонентных скелетных никелевых катализаторах на сплавов (навеска сплавов 0,8 г)



### Заклучение.

1. Показано, что активность многокомпонентных скелетных никелевых катализаторов при гидрировании циклопентадиена в значительной мере обусловлена природой добавок, вводимых в исходный сплав.

2. Введение Cu, Pb, Ta, Zn, Mo-Cu, Bi и Mo приводит к росту активности ( $W = 14-280 \text{ см}^3/\text{мин}\cdot\text{гNi}$ ) и селективности ( $K_s = 0,93-0,99$ ) гидрогенизации циклопентадиена. Добавки Cr, Ti, Sn и Cr-Cu не оказывают существенного влияния на активность и селективность катализатора.

3. При гидрировании циклопентадиена образуется один промежуточный алкен (циклопентен). Это связано с циклическим строением циклопентадиена, обуславливающим образование идентичных молекул циклоалкена при присоединении водорода в любое положение.

4. Насыщение циклопентадиена почти полностью заканчивается при поглощении 1 моля водорода, при этом можно получить с высоким выходом циклопентен.

### ЛИТЕРАТУРА

[1] Сагдеев К.А., Сагдеев А.А. Гидрирование непредельных углеводородов на палладиевом катализаторе // Вестник технологического университета. – 2015. – Т. 18, № 12. – С. 32-34.

[2] Врешагина Н.В., Захарова Г.Б., Антонова Т.Н., Абрамов И.Г. Жидкофазное гидрирование циклоолефинов // Химия и химическая технология. – 2013. – Т. 56, вып. 12. – С. 79-82.

[3] Сокольский Д.В. Гидрирование в растворах. – Алма-Ата: Наука, 1979. – 364 с.

[4] Николаев С.А., Занавескин Л.Н., Смирнов В.В., Аверьянов В.А., Занавескин К.Л. Каталитическое гидрирование примесей алкинов и алкадиенов в олефинах. Практический и теоретический аспекты // Успехи химии. – 2009. – № 78(3). – С. 248-265.

[5] Сокольский Д.В., Друзь В.А. Введение в теорию гетерогенного катализа. – М.: Высшая школа, 1981. – 215 с.

[6] Al-Annar A.S., Webb G. Hydrogenation of Acetylene over Supported Metal Catalysts. Part I. Adsorption of  $[^{14}\text{C}]$  Acetylene and  $[^{14}\text{C}]$  Ethylene on Silica Supported Rhodium, Iridium and Palladium and Aluminas Supported Palladium // Journal of the Chemical Society. Faraday Transactions I. – 1978. – No. 1. – P. 195-205.

[7] Синтетический каучук. – Л.: Химия, 1976. – 752 с.

[8] Ержанова М.С., Сокольский Д.В., Попов Н.И., Кондратенко В.И. Адсорбционные и каталитические свойства скелетного никеля, легированного танталом // Журнал физической химии. – 1977. – Вып. 2, – С. 424-428.

[9] The patent of USA № 4162271, 1979. Selective Hydrogenation of Cyclopentadiene to form Cyclopentene using Raney Nickel Catalyst and Alcohols Boiling above  $95^\circ\text{C}$ , in the Reaction Mixture / Lawson G. Wideman.

### REFERENCES

[1] Sagdyev K.A., Sagdyev A.A. Hydrogenation of unsaturated hydrocarbons on a palladium catalyst // Technological University Bulletin. 2015. Vol. 18, No. 12. P. 32-34 [in Russ.]

[2] Vreshagyna N.V., Zaharova G.B., Antonova T.N., Abramov I.G. Liquid-phase hydrogenation of cycloolefins // Chemistry and Chemical technology. 2013. Vol. 56, issue 12. P. 79-82 [in Russ.]

[3] Sokolskyi D.V. Hydrogenation in solutions. Alma-Ata: Nauka, 1979. 364 p. [in Russ.]

[4] Nikolaev S.A., Zhanaveskin L.N., Smirnov V.V., Averyanov V.A., Zhanaveskin K.L. Catalytic hydrogenation of alkynes and alkadienes impurities in olefins. Practical and theoretical aspects // Advances in. 2009. No. 78(3). P. 248-265 [in Russ.]

[5] Sokolskiy D.V., Dryuz V.A. Introduction to the theory of heterogeneous catalysis. M.: High school, 1981. 215 p. [in Russ.]

[6] Al-Annar A.S., Webb G. Hydrogenation of Acetylene over Supported Metal Catalysts. Part I. Adsorption of  $[^{14}\text{C}]$  Acetylene and  $[^{14}\text{C}]$  Ethylene on Silica Supported Rhodium, Iridium and Palladium and Aluminas Supported Palladium // Journal of the Chemical Society. Faraday Transactions I. 1978. No. 1. P. 195-205 [in Eng.]

[7] Synthetic rubber. L.: Chemistry, 1976. 752 p. [in Russ.]

[8] Erzhanova M.S., Sokolskiy D.V., Popov N.I., Kondratenko V.I. Adsorption and catalytic properties of skeletal nickel doped with tantalum // Journal of Physical Chemistry. 1977. Issue 2. P. 424-428 [in Russ.]

[9] The patent of USA № 4162271, 1979. Selective Hydrogenation of Cyclopentadiene to form Cyclopentene using Raney Nickel Catalyst and Alcohols Boiling above  $95^\circ\text{C}$ , in the Reaction Mixture / Lawson G. Wideman [in Eng.]

### Резюме

*I. M. Джелдыбаева, Ж. Қайырбеков, С. М. Суймбаева, Э. Т. Ермолдина*

#### МОДИФИКАЦИЯ ЛАНҒАН ҚАҢҚАЛЫ НИКЕЛЬ КАТАЛИЗАТОРЛАРЫНДА ЦИКЛОПЕНТАДИЕНДІ СҰЙЫҚ ФАЗАЛЫҚ ГИДРОГЕНИЗАЦИЯЛАУ

Бұл мақалада модификацияланған қаңқалы никель катализаторлары қатысында циклопентадиенді гидрлеудің зерттеу нәтижелері келтірілген. Циклопентадиенді гидрлеудегі көпкомпонентті қаңқа никель катализаторларының активтілігі бастапқы қорытпаға енгізілген қоспалардың табиғатына байланысты екендігі көрсетілген. Cu, Pb, Ta, Zn, Mo-Cu, Bi және Mo құймасына енгізу циклопентадиенді гидрлеудің активтілігін ( $W = 14-280 \text{ см}^3/\text{мин г Ni}$ ) және селективтілігін ( $K_s = 0.93-0.99$ ) жоғарылатады, Cr, Ti, Sn және Cr-Cu құймалары айтарлықтай әсер етпейді. Нәтижесінде циклопентадиенді гидрлеу нәтижесінде аралық алкен-циклопентен түзіледі. Бұл циклопентадиеннің циклді құрылымына байланысты, кез-келген орынға сутек қосқанда бірдей циклоалкен молекулаларының түзілуін тудырады. Циклопентадиеннің қанықтылығы 1 моль сутегін сіңіргенде толығымен аяқталады, ал циклопентеннің жоғары өнімін алуға болады.

**Түйін сөздер:** катализатор, циклопентадиен, гидрлеу, никель.

### Summary

*I. M. Jeldybayeva, Zh. K. Kairbekov, S. M. Suimbayeva, E. T. Ermoldina*

#### LIQUID-PHASE HYDROGENATION OF CYCLOPENTADIENE ON MODIFIED SKELETAL NICKEL CATALYSTS

This paper presents the results of a study on the hydrogenation of cyclopentadiene on modified skeletal nickel catalysts. It is shown that the activity of multicomponent skeletal nickel catalysts in the hydrogenation of cyclopentadiene is largely due to the nature of the additives introduced into the initial alloy. The introduction of Cu, Pb, Ta, Zn, Mo-Cu, Bi and Mo into the alloy leads to an increase in the activity ( $W = 14-280 \text{ cm}^3/\text{min g Ni}$ ) and



selectivity ( $K_s = 0.93-0.99$ ) of cyclopentadiene hydrogenation, additions of Cr, Ti, Sn and Cr-Cu have no significant effect. As a result, when cyclopentadiene is hydrogenated, an intermediate alkene, cyclopentene, is formed. This is due to the cyclic structure of cyclopentadiene, which causes the formation of identical cycloalkene molecules when hydrogen is added to any position. The saturation of cyclopentadiene is completely completed upon absorption of 1 mole of hydrogen, and cyclopentene can be obtained in high yield.

**Keywords:** catalyst, cyclopentadiene, hydrogenation, nickel.

#### Information about authors:

<i>Jeldybayeva Indira Mukhametkerimovna</i>	PhD-doctor, Leading researcher, Non-commercial joint-stock company "Al-Farabi Kazakh National university", Almaty, Kazakhstan; indiko_87@mail.ru; <a href="https://orcid.org/0000-0002-1524-4046">https://orcid.org/0000-0002-1524-4046</a>
<i>Kairbekov Zhaksyntyay</i>	Doctor of Chemical Sciences, Professor. Non-commercial joint-stock company "Al-Farabi Kazakh National university", Almaty, Kazakhstan; zh_kairbekov@mail.ru; <a href="https://orcid.org/0000-0002-0255-2330">https://orcid.org/0000-0002-0255-2330</a>
<i>Suimbayeva Saltanat Malikovna</i>	PhD-doctor, Senior researcher, Non-commercial joint-stock company "Al-Farabi Kazakh National university", Almaty, Kazakhstan; saltanat_suimbayeva@mail.ru; <a href="https://orcid.org/0000-0003-3990-4974">https://orcid.org/0000-0003-3990-4974</a>
<i>Yermoldina Elmira Tleubaevna</i>	PhD-doctor, Leading researcher, Center for pedagogical measurements AEO "Nasarbaev intellectual school", Nur-Sultan, Kazakhstan; ermoldina@mail.ru; <a href="https://orcid.org/0000-0002-8567-1342">https://orcid.org/0000-0002-8567-1342</a>