

УДК 662.642 : 678.742

## ДОНОРНЫЕ СВОЙСТВА ТЕТРАЛИНА И ТЕТРАГИДРОАНТРАЦЕНА ПРИ ГИДРИРОВАНИИ ПОЛИЯДЕРНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В АТМОСФЕРЕ ИНЕРТНОГО ГАЗА

© 2022 г. М. Г. Мейрамов<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> ТОО “Институт органического синтеза и углехимии РК”, Караганда, Казахстан

\*e-mail: majit\_m@mail.ru

Поступила в редакцию 07.11.2021 г.

После доработки 20.11.2021 г.

Принята к публикации 26.01.2022 г.

На примере бинарной системы модельных полиароматических соединений показан переход водорода от тетрагидроантрацена к нафталину и от тетралина к фенантрону в атмосфере инертного газа в присутствии оксида железа на углеродном носителе  $Fe_2O_3/C$ . Добавление тетралина к фенантрону в соотношении 1:1 в процессе гидрирования на 8.45% повышает степень конверсии.

Ключевые слова: гидрирование, донор водорода, тетралин, тетрагидроантрацен, нафталин, антрацен, фенантрон

DOI: 10.31857/S0023117722030057

Гидропроизводные полиароматических углеводородов, выполняя роль доноров водорода, положительно влияют на выход продукта в процессе гидрогенизации угля [1].

В работе [2] по результатам термодинамических и квантово-химических исследований реакции гидрирования и дегидрирования ароматических соединений установлено, что в зависимости от условий реакции они могут выступать в роли как акцептора, так и донора водорода.

Известно, что тетралин обычно используется в качестве растворителя и донора водорода при изучении процессов ожигения угля. Ранее нами описано участие тетралина в качестве гидрирующего агента на примере бинарной системы модельных соединений, показывающее переход водорода от тетралина к антрацену в атмосфере инертного газа гелия, без введения дополнительного водорода, на железохромовом катализаторе СТК-1 [3].

В предлагаемой работе рассмотрен обратный процесс – перенос водорода от 1,2,3,4-тетрагидроантрацена (ТГА) к нафталину и от тетралина к фенантрону в атмосфере аргона, в присутствии высокодисперсного оксида железа на углеродном носителе  $Fe_2O_3/C$ , приготовленного по методике [4].

Для проведения экспериментальных работ использованы автоклавы *CJF-0.1* и *CJF-0.05* (*Zhengzhou Keda Machinery and Instrument*, Китай) емкостью 0.1 и 0.05 л., с внутренним перемешиванием,

датчиками температуры и давления и устройством аварийного сброса давления, роторный испаритель RE-201D в комплекте с чиллером DLSB-5/10 и циркуляционным вакуумным насосом SHZ-D(III) (*Zhengzhou Keda Machinery and Instrument*, Китай).

Исходный донор водорода ТГА получен гидрированием 10 г антрацена (*Merck*) в автоклаве *CJF-0.1* в присутствии 0.5 г  $Fe_2O_3/C$ , начальном давлении водорода 3 МПа, при температуре 400°C, в течение 60 мин. По данным ГЖХ анализа в продуктах гидрирования содержится 55.34% ТГА (табл. 1).

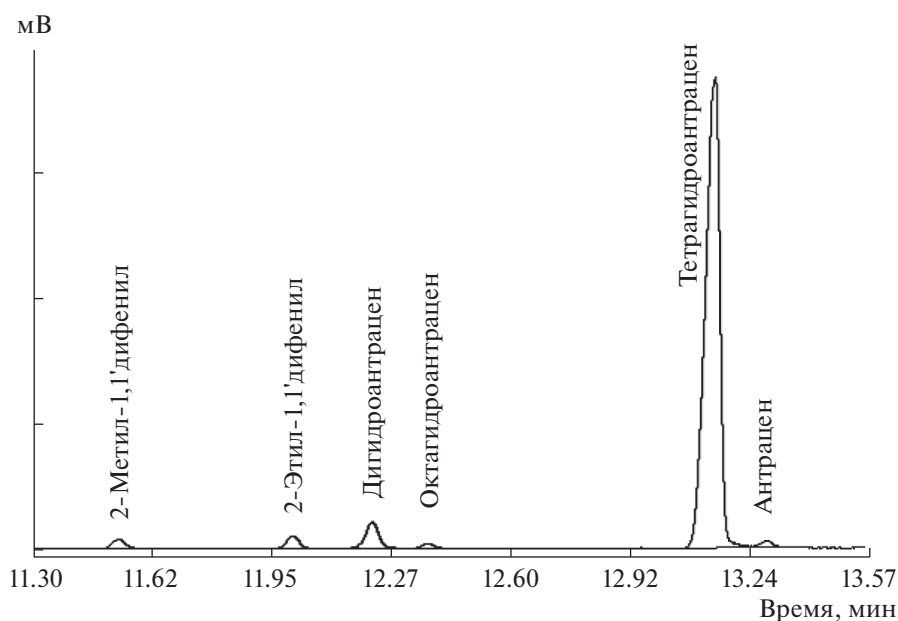
Повышение концентрации ТГА в исходном доноре проводилось разделением компонентов на колонке, заполненной силикагелем КСМГ 0.2–0.3 мм, элюент бензол-гексан 3:1. После отбора установленной фракции (контроль по ГЖХ) растворитель удален при пониженном давлении на роторном испарителе. Состав продуктов гидрирования антрацена определяли методом ГЖХ анализа на хроматографе Кристаллюкс 4000М (НПФ “Мета-хром”, Россия) с детекторным модулем ПИД/ПИД на колонках *ZB-5* 30 м × 0.53 мм × 1.50 мкм и *ZB-5* 30 м × 0.32 мм × 0.25 мкм с программированием температуры термостата 120–260°C при скорости подъема температуры 12°C/мин. Идентификация компонентов осуществлялась сравнением со стандартными образцами *Sigma-Aldrich* (США) и данными ХМС-анализа, выполненного на приборе *HP 5890/5972*

**Таблица 1.** Состав продуктов гидрирования антрацена на катализаторе  $Fe_2O_3/C$  до и после концентрирования ТГА

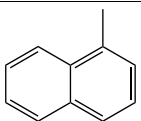
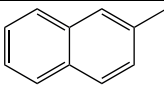
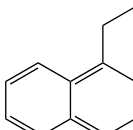
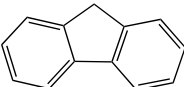
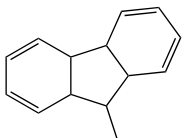
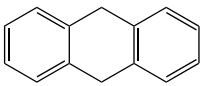
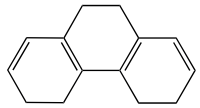
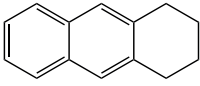
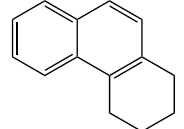
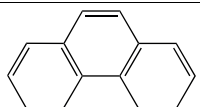
Компонент	Структурная формула	Содержание, мас. %	
		до очистки	концентрат
2-Метил-1,1'-дифенил		1.70	0.51
2-Этил-1,1'-дифенил		1.34	0.67
Дигидроантрацен		21.88	4.43
Октагидроантрацен		7.73	0.71
Тетрагидроантрацен		55.34	92.10
Антрацен		3.63	0.86
Неидентифицированные		8.38	0.78

*MSD Agilent* (США), на капиллярной колонке *DB-5ms*  $30\text{ м} \times 0.250\text{ мм} \times 0.50\text{ мкм}$ , с использованием базы данных *NIST98*. Хроматограмма и состав концентрированного ТГА приведены на рис. 1 и в табл. 1.

Для испытания донорных свойств полученного ТГА в автоклав *CJF-0.05* объемом 0.05 л поместили 1.0 г нафталина, 1.0 г приготовленного тетрагидроантрацена и 0.05 г катализатора  $Fe_2O_3/C$ . Автоклав закрыли, продули аргоном для удале-

**Рис. 1.** Хроматограмма исходного тетрагидроантрацена.

**Таблица 2.** Состав продуктов взаимодействия фенантрена и тетралина на катализаторе Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/C в атмосфере аргона и водорода (без учета тетралина и нафталина)

Компонент	Структурная формула	Содержание, мас. %		
		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /C, тетралин, Ar, 6 МПа	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /C, H <sub>2</sub> , 6 МПа, без тетралина	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /C, тетралин, H <sub>2</sub> , 6 МПа
1-Метилнафталин		0.60	—	0.27
2-Метилнафталин		0.24	—	0.29
1-Этилнафталин		0.24	—	0.28
Флуорен		0.88	1.35	3.38
9-Метил-9Н-флуорен		0.34	—	0.94
Дигидроантрацен		—	0.19	0.19
Дигидрофенантрен		2.25	15.49	14.28
Тетрагидроантрацен		—	—	0.90
Тетрагидрофенантрен		0.82	9.73	11.98
Фенантрен		93.35	72.02	63.38
Неидентифицированные		1.28	1.22	4.11

ния воздуха и закачали аргон до отметки 3 МПа. После нагревания в течение 60 мин при 400°С автоклав охладили, реакцию смесь растворили в бензоле, состав анализировали методом ГЖХ (табл. 2).

Установлено, что в отсутствие внешнего водорода образовалось гидрированное производное нафталина – 1,2,3,4-тетрагидронафталин (тетралин) в количестве 8.71% (18.5% от исходного нафталина):



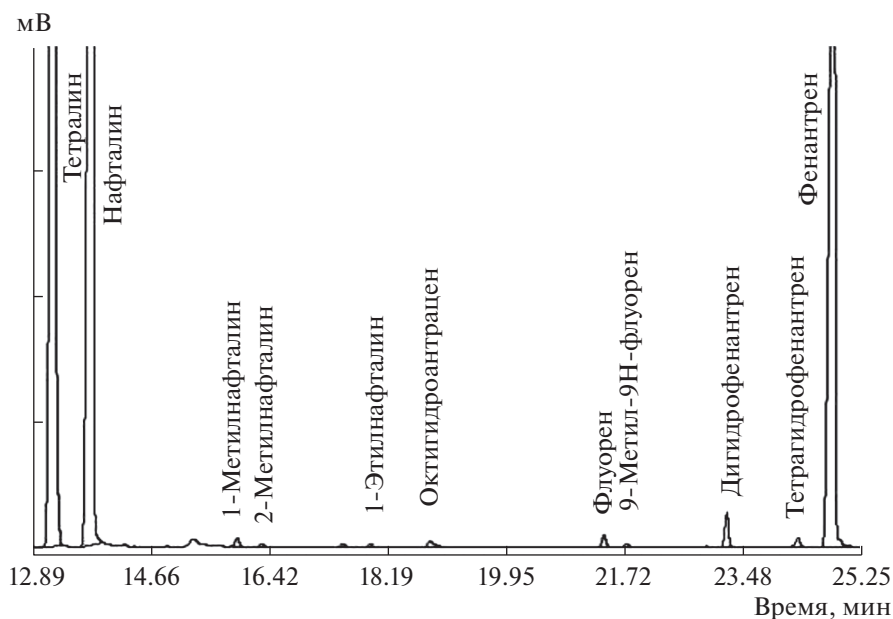


Рис. 2. Хроматограмма продуктов взаимодействия фенантрена и тетралина на катализаторе  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{C}$  в атмосфере аргона.

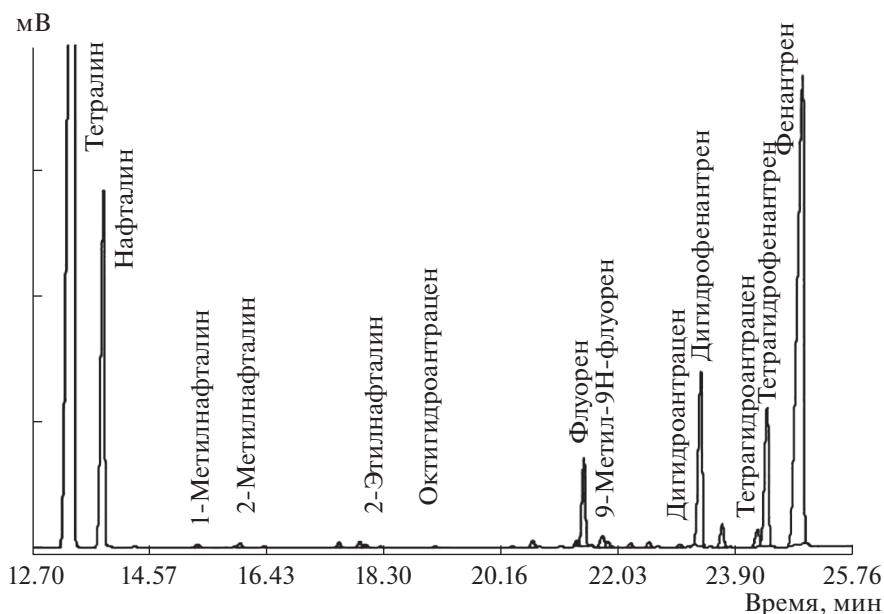


Рис. 3. Хроматограмма продуктов гидрирования фенантрена (фенантрен 1 г, тетралин 1 г, водород, 6 МПа, катализатор  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{C}$  0.1 г, температура  $400^\circ\text{C}$ , время контакта 60 мин).

Необходимый водород поступил за счет реакции дегидрирования ТГА.

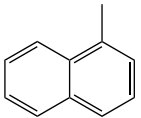
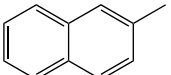
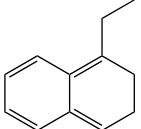
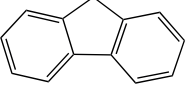
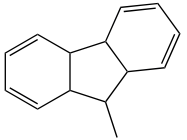
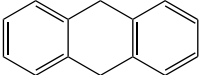
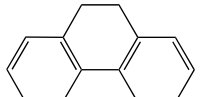
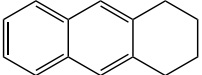
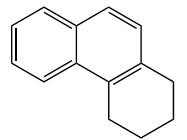
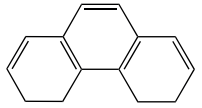
ГЖХ-анализ показал остаточное содержание в газовой фазе 1.32 об. % водорода. ГЖХ-анализ газообразных продуктов проводился на хроматографе Кристаллюкс 4000 М (НПФ «Мета-хром», Россия) с детекторным модулем 2ДТП/ПВД, на колонке  $\text{NaX}$  (3 м,  $d = 3$  мм) для постоянных газов

и колонке *Porapak R* (3 м,  $d = 3$  мм) для углеводородных газов.

В тех же условиях при взаимодействии ТГА с фенантеном образования гидрированных производных последнего не обнаружено.

В реакции взаимодействия антрацена с тетралином в атмосфере гелия образуется до 60% продуктов гидрирования и гидрокрекинга антраце-

**Таблица 3.** Состав продуктов взаимодействия фенантрена и тетралина на катализаторе Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/C в атмосфере аргона и водорода (без учета тетралина и нафталина)

Компонент	Структурная формула	Содержание, мас. %		
		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /C, тетралин, Ar, 6 МПа	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /C, H <sub>2</sub> , 6 МПа, без тетралина	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /C, тетралин, H <sub>2</sub> , 6 МПа
1-Метилнафталин		0.60	–	0.27
2-Метилнафталин		0.24	–	0.29
1-Этилнафталин		0.24	–	0.28
Флуорен		0.88	1.35	3.38
9-Метил-9Н-флуорен		0.34	–	0.94
Дигидроантрацен		–	0.19	0.19
Дигидрофенантрен		2.25	15.49	14.28
Тетрагидроантрацен		–	–	0.90
Тетрагидрофенантрен		0.82	9.73	11.98
Фенантрен		93.35	72.02	63.38
Неидентифицированные		1.28	1.22	4.11

на [3]. В связи с тем, что ангулярный фенантрен гидрируется труднее, чем линейный антрацен, предполагалась и более низкая конверсия фенантрена в реакции с тетралином в атмосфере аргона. В автоклав объемом 0.05 л поместили 1.0 г фенантрена “Merck”, 3.0 г тетралина “Merck” и 0.1 г катализатора Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/C. Автоклав закрыли, продули аргоном для удаления воздуха и закачали аргон до отметки 6 МПа. После нагревания в течение 60 мин при 400°C автоклав охладили, реакцион-

ную смесь растворили в бензоле, состав анализировали методом ГЖХ (рис. 2, табл. 3).

Продукты гидрирования и гидрогенолиза фенантрена образуются при участии водорода – продукта дегидрирования тетралина. В реакционной среде тетралин и нафталин присутствовали в равных соотношениях. Степень конверсии фенантрена (9.65%) в одинаковых условиях значительно ниже, чем у антрацена (60.9%). Содер-

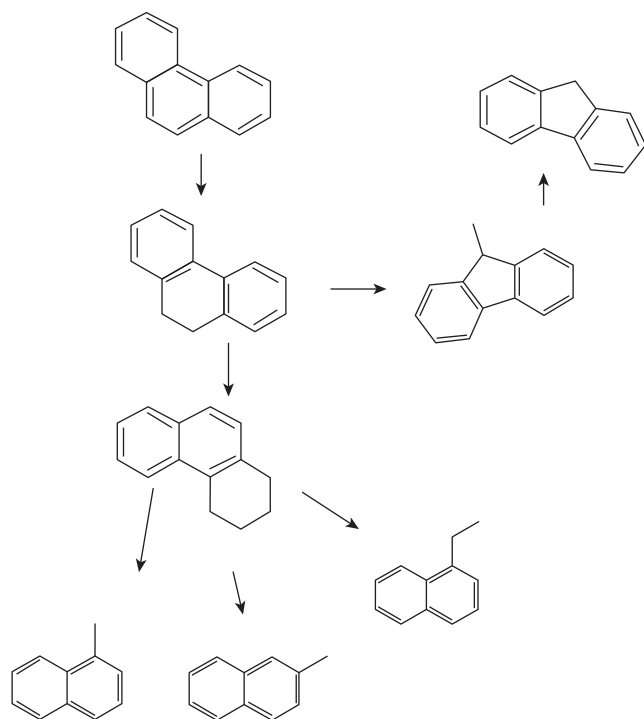


Рис. 4. Схема гидрокрекинга фенантрена.

жание остаточного водорода в газовой части 8.70 об. %.

Авторами работ [5, 6] при изучении гидрокрекинга фенантрена показано, что добавление тетралина к фенантрону в соотношении 3 : 1, начальном давлении водорода 1 МПа на цеолите LaY превращению подвергалось до 83.8% фенантрена с образованием гидрофенантронов, алкилбифенилов и алкилнафталинов.

Для определения влияния тетралина на состав и выход продуктов проведено гидрирование фенантрена в присутствии  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{C}$ , при начальном давлении водорода 6 МПа, с добавлением тетралина и без него, а также в атмосфере аргона, без введения водорода.

В автоклав объемом 0.05 л с 1.0 г фенантрена “Merck” и 0.1 г катализатора  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{C}$  закачали водород до отметки 6 МПа. После нагревания в течение 60 мин при 400°C автоклав охладил, реак-

ционную смесь растворили в бензоле, состав анализировали методом ГЖХ (табл. 3).

Установлено, что при гидрировании фенантрена в указанных выше условиях, с участием катализатора  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{C}$ , без тетралина, при начальном давлении водорода 6 МПа реакция протекает с образованием гидрированных производных 9,10-дигидрофенантрена и 1,2,3,4-тетрагидрофенантрена (табл. 2). Добавление тетралина в соотношении 1:1 к фенантрону на 8.45% повышает степень конверсии (рис. 3, табл. 2).

На рис. 4 представлена схема образования продуктов гидрирования фенантрена. Гидрирование фенантрена протекает с образованием продуктов гидрирования, гидрокрекинга, изомеризации.

В результате деструктивной изомеризации дигидрофенантрена образуется 9-метил-9Н-флуорен, который в результате гидрогенолиза дает флуорен (подтверждено сравнением с образцом “Merck”).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Калечиц И.В. Моделирование ожигения угля. М. ИВТАН. 1999. 229 с.
2. Гольмалиев А.М., Малолетнев А.С., Магомадов Э.Э., Кадиев Х.М. // ХТТ. 2012. № 4. С. 3. [SolidFuelChemistry, 2012, vol. 46, no. 4, p. 201–211. <https://doi.org/10.3103/S0361521912040052>].
3. Мейрамов М.Г., Ермагамбетов Б.Т., Шин Р.Г. // Изв. АН РК. Сер. хим. 1992. № 6. С. 86.
4. Мейрамов М.Г. ХТТ. 2014. № 2. С. 50. [Solid Fuel Chemistry, 2014, vol. 48, no. 2, p. 123–128. <https://doi.org/10.3103/S0361521914020104>. <https://doi.org/10.7868/S0023117714020108>].
5. Kikuchi E., Shibahara N., Tsunoda A., Morita Y. // J. Japan Pet. Inst. 1984. V. 27. № 4. P. 296.
6. Kikuchi E., Tsunoda A., Katsumata H., Morita Y. // J. Japan Pet. Inst. 1984. V. 27. № 4. P. 369.
7. Мейрамов М.Г. // ХТТ. 2017. № 2. С. 42. [Solid Fuel Chemistry, 2017. vol. 51, no. 2, p. 107–110. <https://doi.org/10.3103/S0361521917020070>. <https://doi.org/10.7868/S0023117717020074>].