

# КОЛЛОИДНЫЕ И НАНОРАЗМЕРНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ: XXII.<sup>1</sup> ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРИРОВАНИЯ ЦИКЛОЛЕФИНОВ В ТРЕХФАЗНОЙ СИСТЕМЕ В ПРИСУТСТВИИ НАНЕСЕННЫХ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ

© 2019 г. Д. Н. Небыков\*, Ю. В. Попов, В. М. Мохов, С. Е. Латышова, К. В. Щербакова, Н. В. Немцева, Е. В. Шишкин

Волгоградский государственный технический университет, пр. Ленина 28, Волгоград, 400131 Россия  
\*e-mail: nervwho@gmail.com

Поступило в Редакцию 12 марта 2019 г.  
После доработки 12 марта 2019 г.  
Принято к печати 14 марта 2019 г.

Изучены процессы гидрирования непредельных циклических углеводородов в трехфазной системе газ–жидкость–твердый катализатор в присутствии наноструктурированных никелевых, кобальтовых и железных катализаторов в реакторе проточного типа при 130°C и атмосферном давлении. В качестве носителя были использованы активированный уголь RX3Extra,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, цеолит NaX, катионообменная смола марки Purolite CT-175, в качестве восстановителя – NaBH<sub>4</sub> и NH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O. Исследована каталитическая активность наночастиц, нанесенных на подложку, и их селективность относительно продукта исчерпывающего гидрирования.

**Ключевые слова:** наночастицы, никель, кобальт, железо, гидрирование, цеолит

**DOI:** 10.1134/S0044460X19100019

Циклические углеводороды находят широкое применение в различных областях химической промышленности: топливно-энергетической, нефтеперерабатывающей, парфюмерной, фармацевтической и полимерной. Так, например, тетрагидродициклопентадиен составляет основу высококалорийного ракетного и авиатоплива, а также является интермедиатом в производстве лекарственных средств на основе адамантана; циклооктан является экономически наиболее выгодным исходным веществом для синтеза пробковой кислоты, которая широко применяется в производстве синтетических волокон, пластмасс и лекарственных средств; пинан используется для синтеза гидроперекиси пинана, который, в свою очередь, яв-

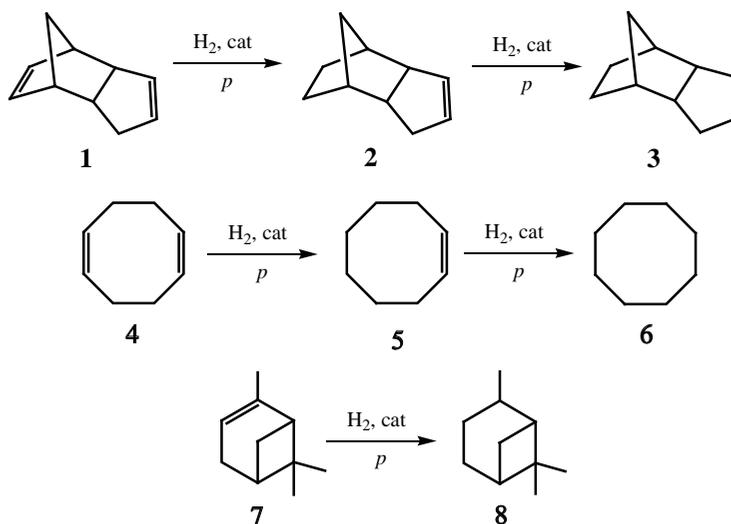
ляется инициатором сополимеризации бутадиена со стиролом.

Данные соединения получают каталитическим гидрированием соответствующих непредельных циклических углеводородов (схема 1). В промышленности данные процессы проводят преимущественно в жидкой фазе в реакторах периодического действия при относительно жестких условиях. Например, дициклопентадиен **1** гидрируют при температуре 120–130°C и давлении 15 атм [2]. Гидрирование 1,5-циклооктадиена **4** протекает на суспендированном катализаторе Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 70°C и 10 атм [3].

Одно из современных направлений совершенствования технологий гидрирования цикленов направлено на применение нанокатализаторов, которые позволяют значительно интенсифицировать

<sup>1</sup> Сообщение XXI см. [1]

Схема 1.



эти процессы. Наночастицы металлов в жидкофазных процессах применяют в виде стабилизированных коллоидных растворов [4], а в газофазных процессах – в виде наноразмерных частиц металлов, нанесенных на различные подложки [5–10]. Так, например, использование стабилизированных полиэтиленгликолем наночастиц палладия в автоклаве (в жидкой фазе) при  $90^\circ\text{C}$  и давлении 30 атм в течение 50 мин позволяет получить смесь циклооктена **5** и циклооктана **6** с селективностью 24 и 76% соответственно при полной конверсии исходного соединения **4** [11]. На наночастицах палладия возможно проводить гидрирование дициклопентадиена **1** при  $50^\circ\text{C}$  и давлении водорода 10 атм в течение 2 ч, при этом выход продукта исчерпывающего гидрирования **3** достигает 76% при конверсии исходного дициклопентадиена **1** 86% [12].

Ранее нами были проведены исследования процессов газофазного гидрирования непредельных циклических углеводородов в температурном интервале  $140\text{--}240^\circ\text{C}$  в присутствии наночастиц никеля, нанесенных на различные подложки [13]. Однако в таких условиях при масштабировании процессов возрастает вероятность протекания побочных реакций, связанных с распадом цикла и перегруппировкой, что, в свою очередь, является причиной дезактивации катализатора при увеличении межрегенерационного цикла. Поэтому нами были изучены процессы гидрирования соответствующих циклоолефинов в условиях трехфазной системы, т.е. в условиях диффузии водорода

сквозь жидкую пленку гидрируемого циклоалкена к активным центрам катализатора.

Исследование проводили в реакторе проточного типа (Part 5400 TubularReactorSystem) в присутствии наночастиц металлов переменной валентности (никеля, кобальта и железа) нанесенных на различные носители: активированный уголь RX3Extra,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , цеолит NaX, катионообменную смолу марки Purolite CT-175. Для сравнения эффективности изучаемых катализаторов все эксперименты проводили в идентичных условиях: температуре  $130^\circ\text{C}$ , атмосферном давлении, 2-кратном мольном избытке водорода на одну двойную связь углерод–углерод, загрузке катализатора 2 г и расходе жидкого реагента 0.0036 л/ч без растворителя. Состав реакционной массы анализировали методом спектроскопии ЯМР $^1\text{H}$ , ГЖХ и хромато-масс-спектрометрии.

Катализаторы получали путем пропитки носителя водным раствором соответствующей соли металла в течение 24 ч с последующим восстановлением тетрагидроборатом натрия в воде при  $20\text{--}25^\circ\text{C}$  (способ *a*) [14] или гидразинмоногидратом с добавлением NaOH при  $80\text{--}100^\circ\text{C}$  (способ *b*) [15]. Морфология поверхности полученных катализаторов имеет различия в форме, размеров частиц и их агломератов. В зависимости от используемого носителя и метода восстановления на поверхности образуются частицы металлов размером от 40 до 140 нм и их агломераты размером до 250 нм.

**Таблица 1.** Конверсия дициклопентадиена **1** и выходы продуктов гидрирования

№	Катализатор	Носитель	Восстановитель	Конверсия, %	Выход, %	
					2	3
1	Ni	Purolite CT-175	NaBH <sub>4</sub>	98.9	1.9	97.0
2	Ni	Цеолит NaX	NaBH <sub>4</sub>	98.7	1.0	97.7
3	Ni	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NaBH <sub>4</sub>	98.9	1.1	97.8
4	Ni	RX3Extra	NaBH <sub>4</sub>	97.8	1.1	96.7
5	Ni	Purolite CT-175	NH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	98.6	1.0	97.6
6	Ni	Цеолит NaX	NH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	98.3	1.0	97.3
7	Ni	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	99.6	0.8	98.8
8	Ni	RX3Extra	NH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	11.7	11.1	0.6
9	Co	Purolite CT-175	NaBH <sub>4</sub>	98.5	3.7	94.8
10	Co	Цеолит NaX	NaBH <sub>4</sub>	97.7	3.35	94.35
11	Co	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NaBH <sub>4</sub>	97.5	1.3	96.2
12	Co	RX3Extra	NaBH <sub>4</sub>	5.3	4.6	0.7
15	Fe	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	15.2	12.2	3.0

Исследование процесса гидрирования дициклопентадиена **1** проводили при 4-кратном избытке водорода и условном времени пребывания субстрата 0.074 ч·кг<sub>кат</sub>/моль. Наибольшую эффективность в данных условиях показали наночастицы кобальта (способ *a*) и никеля (способы *a*, *b*). Гидрирование дициклопентадиена **1** протекает с достаточно высокой селективностью по отношению к продукту исчерпывающего гидрирования **3** (табл. 1, оп. №№ 5–12). При этом максимальная конверсия дициклопентадиена **1** наблюдается в присутствии наночастиц никеля, нанесенных на γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (табл. 1, оп. № 7) (99.6%), селективность по продукту гидрирования **3** составляет 99.2%. Стоит заметить, что непосредственное восстановление кобальта на поверхности носителя гидразинмоногидратом осуществить невозможно, и требуется дополнительная термическая обработка при 400°C в течение 4 ч, но и при этом полученный катализатор обладает весьма низкой активностью в изучаемых условиях.

При сравнении никелевых катализаторов, нанесенных на γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, цеолит NaX или катионообменную смолу, значительной разницы в активности и селективности не наблюдается, кроме катализа-

торов на основе активированного угля RX3 Extra (табл. 1, оп. №№ 4, 8).

Наночастицы железа в данном случае не проявляют значительной каталитической активности. Максимальная конверсия дициклопентадиена **1** составила 15.2% в присутствии наночастиц железа, восстановленных гидразинмоногидратом на поверхности γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Интересным оказался тот факт, что в процессе гидрирования 1,5-циклооктадиена **4** при 4-кратном избытке водорода и условном времени пребывания исходного соединения 0.068 ч·кг<sub>кат</sub>/моль на всех изучаемых катализаторах был получен полупродукт гидрирования **5** с селективностью до 100% (табл. 2), что можно объяснить низкой скоростью гидрирования циклооктена **4** из-за трансаннулярных взаимодействий [16]. Никель- и кобальт-содержащие катализаторы оказались наиболее эффективными, но при этом ни в одном случае не наблюдалась полная конверсия субстрата (табл. 2).

Исследование процесса гидрирования α-пинена **7** проводили при 2-кратном избытке водорода и условном времени пребывания субстрата 0.087 ч·кг<sub>кат</sub>/моль. Известно, что в зависимости от

**Таблица 2.** Конверсия циклооктадиена **4** и выходы продуктов гидрирования

№	Катализатор	Носитель	Восстановитель	Конверсия, %	Выход, %	
					5	6
1	Ni	Purolite CT-175	NaBH <sub>4</sub>	96.5	96.5	0
2	Ni	Цеолит NaX	NaBH <sub>4</sub>	97.2	97.2	0
3	Ni	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NaBH <sub>4</sub>	96.8	96.8	0
4	Ni	RX3Extra	NaBH <sub>4</sub>	82.1	82.1	0
5	Ni	Purolite CT-175	NH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	94.7	94.7	0
6	Ni	Цеолит NaX	NH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	96.6	96.6	0
7	Ni	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	96.1	96.1	0
8	Ni	RX3Extra	NH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	31.3	31.3	0
9	Co	Purolite CT-175	NaBH <sub>4</sub>	92.5	92.5	0
10	Co	Цеолит NaX	NaBH <sub>4</sub>	93.6	93.6	0
11	Co	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NaBH <sub>4</sub>	96.2	96.2	0

кислотности используемой подложки, наряду с реакцией гидрирования α-пинена, возможно протекание побочных реакций изомеризации. Однако в присутствии никелевых и кобальтовых катализаторов данные процессы протекают в меньшей степе-

ни, а селективность по продукту **8** достигает 99.7% (табл. 3). Исключение составляют наночастицы кобальта, нанесенные на цеолит NaX (табл. 3, оп. № 9), в присутствии которых содержание продуктов изомеризации в катализате возрастает до

**Таблица 3.** Конверсия α-пинена **7** и выходы продуктов гидрирования

№	Катализатор	Носитель	Восстановитель	Конверсия, %	Выход, %	
					8	другое <sup>a</sup>
1	Ni	Purolite CT-175	NaBH <sub>4</sub>	99.7	98.6	1.1
2	Ni	Цеолит NaX	NaBH <sub>4</sub>	81.5	75.0	6.5
3	Ni	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NaBH <sub>4</sub>	99.9	99.6	0.3
4	Ni	RX3Extra	NaBH <sub>4</sub>	99.7	99.5	0.2
5	Ni	Purolite CT-175	NH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	99.9	99.2	0.7
6	Ni	Цеолит NaX	NH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	99.5	96.6	2.9
7	Ni	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	99.7	98,6	1.1
8	Co	Purolite CT-175	NaBH <sub>4</sub>	97.7	71.9	25.8
9	Co	Цеолит NaX	NaBH <sub>4</sub>	98.5	59.8	38.7
10	Co	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NaBH <sub>4</sub>	97.8	96.4	1.4
11	Fe	Purolite CT-175	NaBH <sub>4</sub>	95.3	16.7	78.6
12	Fe	Цеолит NaX	NaBH <sub>4</sub>	85.2	0.1	85.1
13	Fe	Цеолит NaX	NH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	96.5	18.6	77.9

<sup>a</sup> Продукты изомеризации и последующего гидрирования.

38.7%. В случае наночастиц железа процессы изомеризации протекают в большей степени и содержание пинана **8** в катализате не превышает 18.6%.

Также была изучена стабильность наиболее активных катализаторов. Было обнаружено, что никелевые катализаторы, нанесенные на катионообменную смолу и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , проявляют более высокую стабильность: конверсия и выход целевых продуктов не снижается в течение 10 ч. В отношении других никелевых и кобальтовых катализаторов наблюдается снижение выхода целевых продуктов на 10–15% в течение 10 ч, но при этом активность катализатора восстанавливается при продувке его водородом в течение 1 ч.

Таким образом, установлено, что в трехфазных процессах гидрирования непредельных циклических углеводородов наибольшую каталитическую активность и стабильность проявляют наночастицы никеля, полученные восстановлением как боргидридом натрия, так и гидразинмоногидратом. По каталитической активности исследованные металлы можно расположить в следующей последовательности:  $\text{Ni} > \text{Co} > \text{Fe}$ . При этом наиболее оптимальным носителем для наночастиц никеля, получаемых химическим восстановлением, является катионообменная смола Purolite CT-175 и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Анализ катализата осуществляли хромато-масс-спектрометрическим методом на приборе Saturn 2100 T/GC3900 (ЭУ, 70 ЭВ). Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  получены на спектрометре Varian Mercury-300, рабочая частота – 300 МГц. Количественный ГЖХ-анализ реакционной массы проводили на хроматографе Кристаллюкс-4000М ( $t_{\text{H}} = 100\text{--}210^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{исп}} = 250^\circ\text{C}$ , полярная колонка НР-5,  $l_{\text{кол}} = 50\text{ м}$ ,  $d_{\text{кол}} = 0.52\text{ мкм}$ , газ-носитель – азот, детектор – ПИД,  $t_{\text{ПИД}} = 250^\circ\text{C}$ , растворитель – *n*-гексан). Морфологию катализаторов анализировали методом сканирующей электронной микроскопии на приборе FEI Versa 3D DualBeam.

**Методика получения катализатора.** Катализатор получали путем пропитки носителя фракции 1–1.5 мм (2 г) водным раствором гексагидрата хлорида никеля(II), гексагидрата хлорида кобальта(II) или гептагидрата сульфата железа(II) (2 г в 5 мл воды) в течение 24 ч. После пропитки, филь-

трования и промывки дистиллированной водой, катализатор восстанавливали тетрагидроборатом натрия (0.1 г) в воде (10 мл) при 20–25°C в течение 20–30 мин (способ *a*) или гидразинмоногидратом (10 мл) в воде (10 мл) с добавлением NaOH (0.5 г) при температуре 80–100°C в течение 50–60 мин (способо *b*).

**Методика проведения процесса гидрирования.** Для проведения процесса использовали лабораторную установку Part 5400 Tubular Reactor System: реактор – стальная трубка (объем – 20 см<sup>3</sup>, длина – 0.5 м, внутренний диаметр – 7 мм), помещенная в электрическую печь (высота зоны нагрева – 300 мм). Источником водорода являлся 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 100 мм, после чего осушали от воды в токе водорода при 130°C непосредственно перед реакцией течение 1–1.5 ч. После подготовки катализатора в реактор при заданной температуре дозировали исходное соединение и требуемое количество водорода прямоотокотом сверху вниз. Результаты проведенных исследований представлены в табл. 1–3, за исключением случаев, когда конверсия субстрата не достигала 5%.

**Гидрирование дициклопентадиена 1.** Процесс проводили на 2 г катализатора при 130°C, мольном соотношении водород:алкен = 4:1; расход реагентов: алкен – 0.027 моль/ч, водород – 0.108 моль/ч; условное время реакции – 0.074 ч·кг<sub>кат</sub>/моль.

**эндо-Тетрагидродициклопентадиен (3).** Масс-спектр,  $m/e$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 136.9 (3.4) [ $M + 1$ ]<sup>+</sup>, 136 (30.9), 120.9 (45.9), 95.0 (66.6), 67.0 (99.9).

**Дигидродициклопентадиен (2).** Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 1.11–1.23 м (4H, CH<sub>2</sub>), 1.35 к (2H, CH<sub>2</sub>,  $J = 22.3$  Гц), 2.03–2.18 м (4H, CH<sub>2</sub> + 2CH), 2.42 м (1H, CH), 2.89 м (1H, CH), 5.41 м (1H, CH=), 5.51 м (1H, CH=).

**Гидрирование циклооктадиена (4).** Процесс проводили на 2 г катализатора при 130°C, мольном соотношении водород:алкен = 4:1; расход реагентов: алкен – 0.029 моль/ч, водород – 0.116 моль/ч; условное время реакции – 0.068 ч·кг<sub>кат</sub>/моль.

**Циклооктен (5).** Масс-спектр,  $m/e$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 109.8 (5.0)  $[M+1]^+$ , 109.0 (3.4)  $[M]^+$ , 95 (11.3), 81.8 (26.0), 67.0 (86.4), 54.0 (46.4), 41.0 (19.4).

**Гидрирование  $\alpha$ -пинена (7).** Процесс проводили на 2 г катализатора при 130°C, мольном соотношении водород:алкен = 2:1; расход реагентов: алкен – 0.023 моль/ч, водород – 0.046 моль/ч; условное время реакции – 0.087 ч·кг<sub>кат</sub>/моль.

**Пинан (8).** Масс-спектр,  $m/e$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 138 (3)  $[M]^+$ , 95 (91), 81 (93), 67(100), 55 (58), 41 (34).

#### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-33-00183).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мохов В.М., Попов Ю.В., Небыков Д.Н., Ницик Е.В., Щербакова К.В., Зотов Ю.Л. // *ЖОХ*. 2019. Т. 89. Вып. 8. С. 1151.
2. Zou J.-J., Zhang X., Jing Kong, Li Wang // *Fuel*. 2008. Vol. 87. P. 3655. doi 10.1016/j.fuel.2008.07.006
3. Schmidt A., Schomacker R. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007. Vol. 46. P. 1677. doi 10.1021/ie0611958
4. Мохов В.М., Попов Ю.В., Небыков Д.Н. // *ЖОХ*. 2014. Т. 84. Вып. 4. С. 541; Mokhov V.M., Popov Yu.V., Nebykov D.N. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2014. Vol. 84. N 4. P. 622. doi 10.1134/S1070363214040033
5. Canning A.S., Jackson S.D., Monaghan A., Wright T. // *Catal. Today*. 2006. Vol. 116. N 1. P. 22. doi 10.1016/j.cattod.2006.04.002
6. Marin-Astorga N., Pecchi G., Fierro J.L.G., Reyes P. // *J. Mol. Catal. (A)*. 2005. Vol. 231. N 1–2. P. 67. doi 10.1016/j.molcata.2005.01.004
7. Du W.Q., Rong Z.M., Liang Y., Wang Y., Lu X.Y., Wang Y.F., Lu L.H. // *Chin. Chem. Lett.* 2012. Vol. 23. N 7. P. 773. doi 10.1016/j.ccllet.2012.05.002
8. Cram D.J., Allinger N.L. // *J. Am. Chem. Soc.* 1956. Vol. 78. N 11. P. 2518. doi 10.1021/ja01592a051
9. Chandrasekhar S., Narsihmulu Ch., Chandrashekar G., Shyamsunder T. // *Tetrahedron Lett.* 2004. Vol. 45. N 11. P. 2421. doi 10.1016/j.tetlet.2004.01.097
10. Teixeira A.P.C., Purceno A.D., Barros A.S., Lemos B.R.S., Ardisson J.D., Macedo W.A.A., Nassor E.C.O., Amorim C.C., Moura F.C.C., Hernbndez-Terrones M.G., Portela F.M., Lago R.M. // *Catal. Today*. 2012. Vol. 190. P. 133. doi 10.1016/j.cattod.2012.01.042
11. Tian S.H., Yan H.W., Jing Y.J., Zi L.J. // *Chin. Chem. Lett.* 2008. Vol. 19. P. 102. doi 10.1016/j.ccllet.2007.10.042
12. Behr A., Manz V., Lux A., Ernst A. // *Catal. Lett.* 2013. Vol. 143. N 3. P. 241. doi 10.1007/s10562-013-0960-3
13. Попов Ю.В., Мохов В.М., Небыков Д.Н., Щербакова К.В., Донцова А.А. // *ЖОХ*. 2018. Т. 88. Вып. 1. С. 23; Popov Yu.V., Mokhov V.M., Nebykov D.N., Shcherbakova K.V., Dontsova A.A. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2018. Vol. 88. N 1. P. 20. doi 10.1134/S1070363218010048
14. Попов Ю.В., Мохов В.М., Небыков Д.Н., Латышова С.Е., Панов А.О., Донцова А.А., Ширханян П.М., Щербакова К.В. // *ЖОХ*. 2016. Т. 86. Вып. 12. С. 1951; Popov Yu.V., Mokhov V.M., Nebykov D.N., Latyshova S.E., Panov A.O., Dontsova A.A., Shirkhanyan P.M., Shcherbakova K.V. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2016. Vol. 86. N 12. P. 2589. doi 10.1134/S1070363216120033
15. Попов Ю.В., Мохова В.М., Небыков Д.Н. // *ЖОХ*. 2014. Т. 84. Вып. 3. С. 385; Popov Yu.V., Mokhov V.M., Nebykov D.N. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2014. Vol. 84. N 3. P. 444. doi 10.1134/S1070363214030062
16. Fragale C., Gargano M., Ravasio N., Rossi M., Santo I. // *J. Mol. Catal.* 1984. Vol. 24. N 2. P. 211. doi 10.1016/0304-5102(84)85132-9

# Colloid and Nanosized Catalysts in Organic Synthesis: XXII. Hydrogenation of Cycloolefines Catalyzed by Immobilized Transition Metals Nanoparticles in a Three-Phase System

D. N. Nebykov\*, Yu. V. Popov, V. M. Mokhov, S. E. Latyshova, K. V. Shcherbakova,  
N. V. Nemtseva, and E. V. Shishkin

*Volgograd State Technical University, pr. Lenina 28, Volgograd, 400131 Russia*  
*\*e-mail: nervwho@gmail.com*

Received March 12, 2019; revised March 12, 2019; accepted March 14, 2019

The processes of hydrogenation of unsaturated cyclic hydrocarbons in a three-phase gas–liquid–solid catalyst system in the presence of nanostructured nickel, cobalt, and iron catalysts in a flow reactor at 130°C and atmospheric pressure were studied. RX3Extra activated carbon,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NaX zeolite, and PuroLite CT-175 cation exchange resin were used as a support; NaBH<sub>4</sub> and NH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O were used as a reducing agent. The catalytic activity of supported nanoparticles and their selectivity relative to the product of exhaustive hydrogenation was investigated.

**Keywords:** nanoparticles, nickel, cobalt, iron, hydrogenation, zeolite