

СИНТЕЗ МЕЗОПОРИСТОГО СИЛИКАГЕЛЯ, ДОПИРОВАННОГО ДИСПРОЗИЕМ И МОДИФИЦИРОВАННОГО НИКЕЛЕМ, И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО СЕЛЕКТИВНОСТИ В ПРОЦЕССЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГИДРИРОВАНИЯ СМЕСИ БЕНЗОЛА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

© Е. О. Филиппова, А. А. Токранов, Р. В. Шафигулин, А. В. Буланова

Самарский национальный исследовательский университет им. акад. С. П. Королева,
443086, г. Самара, ул. Московское шоссе, д. 34
E-mail: fileona@mail.ru

Поступила в Редакцию 3 сентября 2019 г.

После доработки 21 октября 2019 г.

Принята к публикации 14 декабря 2019 г.

*В работе изучено гидрирование бензола и его производных на синтезированном темплатным методом мезопористом силикагеле, допированном диспрозием и модифицированном наночастицами никеля. Морфология поверхности и текстурные характеристики полученного образца изучены методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Изучена каталитическая активность и селективность полученного катализатора в реакции гидрирования смеси с равным содержанием бензола, этилбензола, *n*-, *o*-ксилолов в температурном интервале 100–170°C при давлении 3 атм. Установлено, что полученный катализатор селективно гидрирует бензол, находящийся в смеси с его производными, до циклогексана.*

Ключевые слова: селективное гидрирование бензола; мезопористый силикагель; темплатный синтез
DOI: 10.31857/S0044461820050151

Селективное гидрирование бензола имеет важное экологическое и коммерческое значение; так, неполное сгорание содержащих бензол бензинов приводит к образованию канцерогенного вещества — бензапирена, которое накапливается в окружающей среде и оказывает негативное влияние на ее экологическое состояние. Существующие технологии выделения бензола и его гомологов не позволяют полностью извлекать ароматические углеводороды из риформинг-бензинов [1], поэтому актуальным является совершенствование технологии переработки бензиновых фракций нефти в целях уменьшения содержания в них ароматических соединений, в частности, бензола и его производных. Одним из наиболее эффективных способов очистки бензинов от бензола является его селективное гидрирование с образованием циклогексана — экологически безопасного продукта [2–4].

При разработке селективных катализаторов гидрирования ароматических углеводородов необходимо учитывать природу не только активного компонента

катализатора, но и носителя — его структуру, строение и пористость [5–7]. В последнее время многими авторами активно изучаются свойства мезопористых материалов, которые могут стать наиболее подходящими носителями для катализаторов с учетом химической инертности, развитой удельной поверхности, высокой химической, механической стабильности и низкой токсичности мезопористых соединений [8–10]. Для повышения каталитической активности поверхность материала модифицируют ионами переходных и редкоземельных металлов [11–14].

В работе [15] установлено, что допирование мезопористого силикагеля диспрозием и модифицирование наночастицами никеля приводит к увеличению каталитической активности полученного катализатора.

Цель работы — синтез мезопористого силикагеля, допированного диспрозием и модифицированного никелем, и изучение его селективных свойств в каталитическом гидрировании бензола, этилбензола и *o*- и *n*-ксилолов при их совместном присутствии.

Экспериментальная часть

Методом темплатного синтеза в автоклавных условиях получен образец мезопористого силикагеля, допированный диспрозием и модифицированный никелем Dy-Ni/МС. В качестве структурообразующего агента (темплата) применяли цетилтриметиламмоний бромид. Темплат (цетилтриметиламмоний бромид) растворяли в водно-спиртовой среде при интенсивном перемешивании в течение 30 мин, добавляли тетраэтоксисилан с последующим перемешиванием в течение 30 мин. При допировании мезопористого силикагеля диспрозием в смесь вносили хлорид диспрозия; рН реакционной смеси доводили раствором аммиака до 10 и перемешивали реакционную смесь в течение 5 ч. Реакционную смесь оставляли на воздухе 24 ч, а затем помещали в автоклав высокого давления (NoaLabShaker2.0/Shaker2.1), проводили реакцию при 115°C и 5 атм; полученный образец мезопористого силикагеля, допированного диспрозием (Dy/МС), отфильтровывали и промывали деионизированной водой до нейтральной среды (рН 7–7.5). Для удаления темплата проводили температурную обработку в муфельной печи в течение 5 ч при 650°C.

Модифицирование Dy/МС никелем проводили по следующей методике: навеску образца помещали в спиртовой раствор хлорида никеля и перемешивали в течение 2 ч. Этиловый спирт испаряли и образец подвергали температурной обработке в муфельной печи при 450°C в токе водорода в течение 5 ч для восстановления никеля. Наличие диспрозия и никеля в структуре Dy-Ni/МС подтверждено методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) с использованием прибора БРА-18 и спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP) с использованием спектрометра PlasmaQuant PQ 9000 (рис. 1). С помощью спектрометрии с индуктивно связанной плазмой определено содержание металлов в синтезированном материале: концентрация диспрозия составила 1.3, никеля — 7 мас%.

Текстурные характеристики образца Dy-Ni/МС были определены методом низкотемпературной адсорбции–десорбции азота на адсорбционном порозиметре Quantochrome Autosorb-1. Для определения удельной площади поверхности использовали модель Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ). Общий объем пор и распределение мезопор по размерам рассчитывали по десорбционной кривой с использованием модели Баррета–Джойнера–Халенды (ВЖН). Для анализа микропор использовали метод функционала плотности DFT (рис. 2).

Размеры и форму частиц синтезированного образца исследовали с помощью методов сканирующей

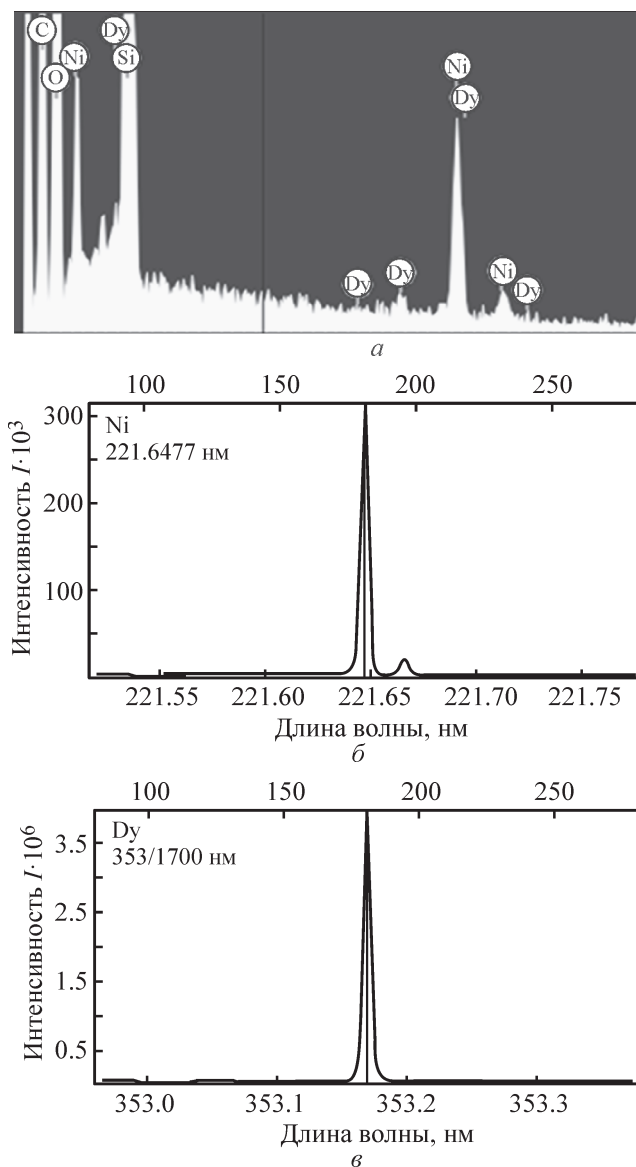


Рис. 1. Результаты рентгенофазового анализа (а) и спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (б, в) образца мезопористого кремнезема Dy-Ni/МС.

электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе CarlZeiss EVO 50 с энергодисперсионной приставкой X-Max 80 и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием микроскопа LEO912 ABOMEGA.

Для подтверждения структуры Dy-Ni/МС применяли рентгенодифракционный анализ (РФА). Использовали дифрактометр Rigaku Miniflex 600 (Япония) с графитовым монохроматором и медным антикатодом ($\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучение, $\lambda = 1.54187 \text{ \AA}$) (рис. 3).

Исследование кинетики гидрирования проводили в интервале температур 100–170°C при давлении водорода 3 атм. Кинетику реакций газофазного гидрирования изучали в статическом режиме на ори-

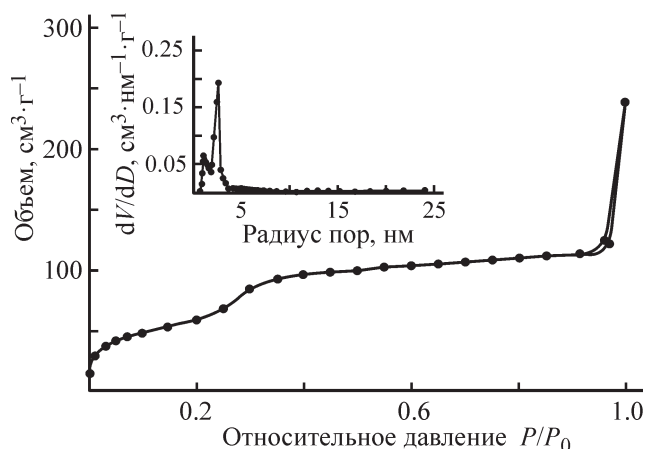


Рис. 2. Изотерма адсорбции–десорбции и распределение пор по радиусу катализатора Dy-Ni/МС по модели ВЖН.

гинальной установке, позволяющей в *on-line* режиме осуществлять анализ реакционной смеси [16]. Реактор представлял собой металлическую насадочную колонку длиной 50.2 см и внутренним диаметром 2 мм. Перед проведением эксперимента катализатор насыщали водородом в течение 1 ч при 330°C, водород брали в 16-кратном избытке. В качестве исследуемых соединений использовали *o*- и *n*-ксилолы, бензол и этилбензол. Для изучения селективности гидрирования на полученном катализаторе готовили искусственную смесь с равным содержанием бензола, этилбензола, *n*-, *o*-ксилолов. Объем вводимых в реактор проб составлял 1 мкл. Анализ реакционной смеси проводили методом газовой хроматографии на хроматографе TraceGC с пламенно-ионизационным детектором. Использовали насадочную металлическую колонку (длина 203 см); в качестве сорбента использовали Carbowax 20M (10% на Инертоне AW). Газ-носитель — гелий особой чистоты.

Для расчета селективности (*S*) гидрирования смеси бензола, этилбензола, *n*-, *o*-ксилолов использовали значения констант скорости компонентов смеси [17]:

$$S = \frac{k_{\text{цел.р}}}{\sum k_i} \cdot 100\%,$$

где $k_{\text{цел.р}}$ — константа скорости целевой реакции, $\sum k_i$ — сумма скоростей всех реакций.

Обсуждение результатов

Подтверждение структуры и определение текстурных и морфологических параметров Dy-Ni/МС. Данные РФА и ИСР-анализа (рис. 1) свидетельствуют о наличии в образце Dy-Ni/МС металлов никеля и

диспрозия. Количественный анализ методом спектрометрии с индуктивно связанной плазмой показал, что концентрации диспрозия и никеля равны 1.3 и 7 мас% соответственно.

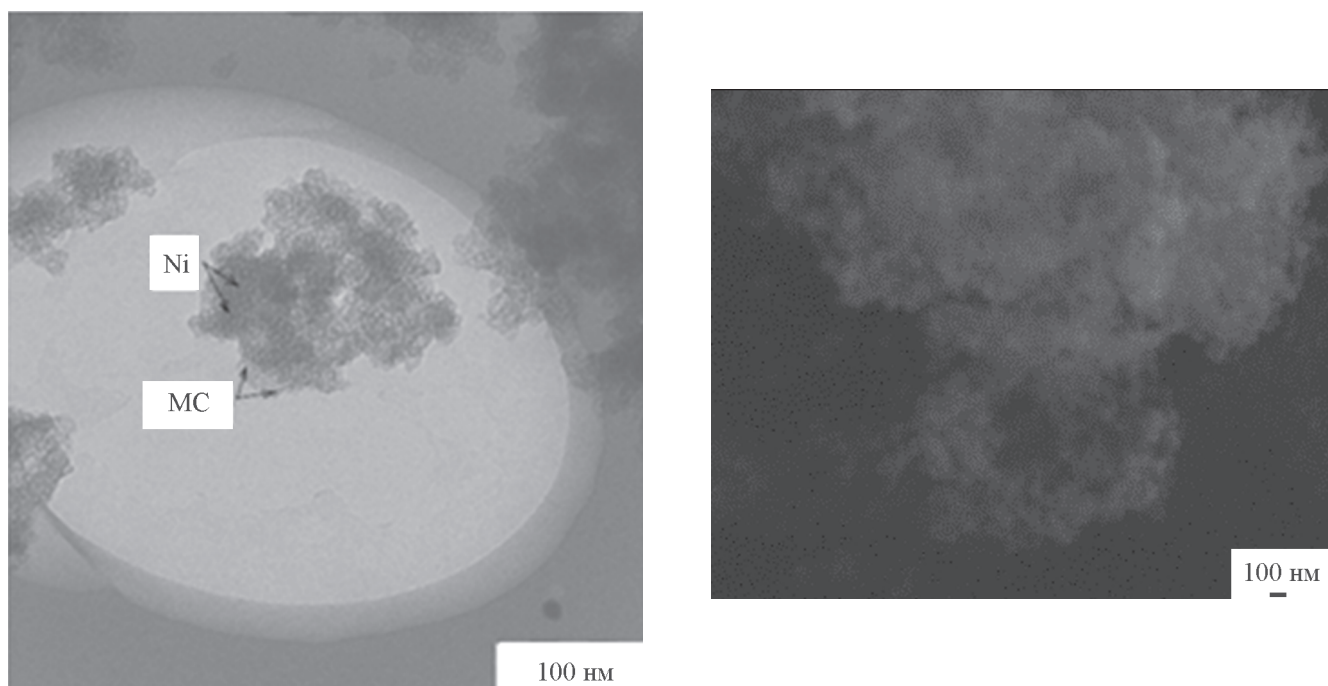
Синтезированный образец Dy-Ni/МС характеризуется средним диаметром мезопор, равным 4 нм (рис. 2), и удельным объемом пор 0.298 см³·г⁻¹. Невысокая удельная поверхность (215 м²·г⁻¹) обусловлена тем, что, как показали исследования образца на просвечивающем электронном микроскопе, никель преимущественно локализуется в порах мезопористой матрицы.

Средний размер частиц никеля составляет 3.7 ± 0.5 нм. Исследования с использованием сканирующей электронной микроскопии показали, что средний размер частиц синтезированного образца Dy-Ni/МС составляет порядка 100 нм (рис. 3).

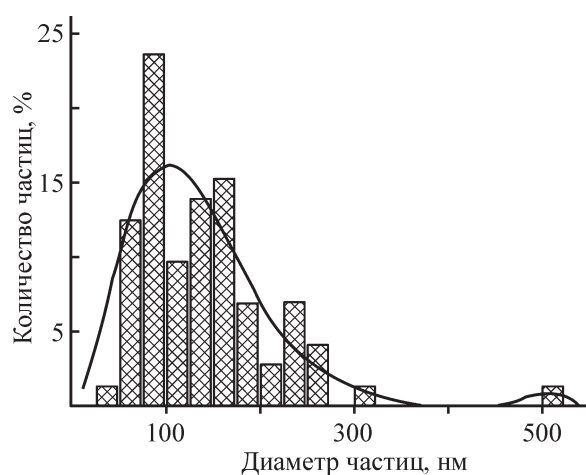
Характеристический пик в малоугловой области свидетельствует о наличии в структуре Dy-Ni/МС упорядоченной системы мезопор, соответствующей фазе типа МСМ-41. Присутствие никеля в форме металлической фазы подтверждается наличием рефлексов ($2\theta = 44.5, 51.9, 76.4^\circ$) на дифрактограмме образца Dy-Ni/МС, соответствующих кубической гранецентрированной ячейке металлического никеля с индексами Бравэ (111), (200), (220) соответственно (рис. 4).

Изучение каталитической активности и селективности синтезированного катализатора Dy-Ni/МС. В работе [15] было установлено, что допирование диспрозием усиливает каталитическую активность мезопористого силикагеля, модифицированного никелем, в реакции гетерогенного газофазного гидрирования бензола и его некоторых производных. Выявлено, что процесс гидрирования индивидуальных веществ — бензола, *o*-, *m*- и *n*-ксилолов, этилбензола на Dy-Ni/МС характеризуется высокой конверсией для каждого соединения, достигающей 100% за небольшой промежуток времени в интервале температур 80–170°C. В настоящей работе проведено гидрирование смеси бензола и его производных и изучена селективность полученного катализатора к компонентам смеси при различных температурах.

С увеличением температуры и времени проведения реакции гидрирования конверсия закономерно возрастает. Через 45 мин после начала реакции при 170°C значения конверсии для всех веществ в смеси выше 99%, кроме *o*-ксилола, для которого конверсия составляет порядка 87%. При температуре процесса гидрирования 120°C конверсия для *o*- и *n*-ксилолов практически одинакова и значительно ниже, чем для бензола и этилбензола (табл. 1).



а



б

Рис. 3. Фотографии Dy-Ni/МС, полученные методами просвечивающей электронной микроскопии (а) и сканирующей электронной микроскопии (б), и диаграмма распределения частиц по размерам (б).

Таблица 1

Конверсия веществ в модельной смеси в зависимости от температуры и времени реакции гидрирования ароматических углеводородов

Температура T , °C	Время t , мин	Конверсия K , %			
		бензол	этилбензол	<i>n</i> -ксилол	<i>o</i> -ксилол
170	45	99.6	99.5	99.8	86.7
	15	84.5	83.4	86.5	49.0
120	45	98.6	90.9	76.9	77.7
	15	75.9	55.0	38.6	39.4
100	45	71.5	80.4	58.0	76.1
	15	34.2	41.9	25.1	37.9

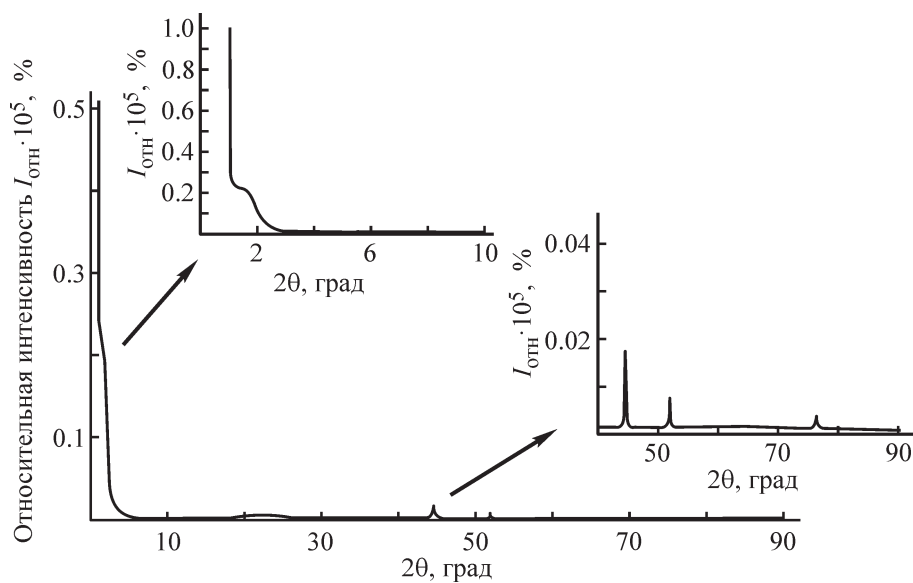


Рис. 4. Дифрактограмма образца катализатора Dy-Ni/МС.

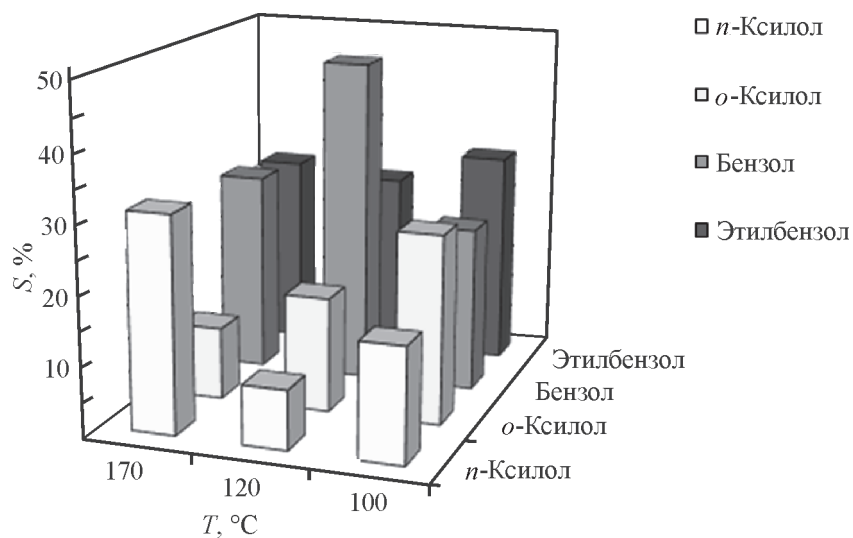


Рис. 5. Зависимость селективности гидрирования бензола и его производных на катализаторе Dy-Ni/МС при различных температурах проведения эксперимента.

Таблица 2

Значения констант скоростей для компонентов смеси при различных температурах гидрирования

Температура T , °С	Константа скорости k , мин ⁻¹			
	бензол	этилбензол	<i>n</i> -ксилол	<i>o</i> -ксилол
170	0.1243	0.1197	0.1337	0.0448
120	0.0948	0.0533	0.0325	0.0334
100	0.0279	0.0362	0.0193	0.0318

Скорости реакции закономерно возрастают с увеличением температуры (табл. 2). При гидрировании смеси при температуре 120°C наблюдается высокая селективность катализатора по отношению к бензолу, а наименьшая — для *n*-ксилола (рис. 5). Гидрирование смеси при температурах 100 и 170°C не привело к высокой селективности по бензолу. При проведении процесса гидрирования смеси при 170°C выявлена очень низкая селективность для *o*-ксилола, тогда как для бензола, этилбензола и *n*-ксилола эта характеристика практически одинакова. Таким образом, при проведении процесса гидрирования при 170°C можно выделить *o*-ксилол из смеси бензола, этилбензола и *n*-ксилола.

Выводы

Синтезирован мезопористый силикагель, допированный диспрозием и модифицированный никелем (Dy-Ni/MC), имеющий удельную площадь поверхности 215 м²·г⁻¹ и средний диаметр пор 4 нм. С применением рентгеноструктурного анализа показано, что никель находится в форме металлической фазы. Наибольшая конверсия всех компонентов смеси (бензол, этилбензол, *o*- и *n*-ксилолы) в реакции гидрирования достигается через 45 мин при температуре 170°C и давлении 3 атм. При температуре 120°C наибольшая селективность наблюдается по отношению к бензолу, что свидетельствует о возможности использования синтезированного катализатора (Dy-Ni/MC) в процессах нефтепереработки при очистке бензиновой фракции от бензола, получая экологически безопасный продукт — циклогексан.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта № 4.5883.2017/8.9 (0777-2017-0005) и Аспирантского гранта Российского фонда фундаментальных исследований № 19-33-90207.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Филиппова Елена Олеговна, аспирант,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5682-7611>

Токранов Александр Александрович, магистр,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0391-6765>

Шафигулин Роман Владимирович, к.х.н., доцент,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9981-1249>

Буланова Анджела Владимировна, д.х.н., проф.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6243-8444>

Список литературы

- [1] *Конуспаев С. Р., Шаймардан М., Нурбаева Д. Р., Аuezov А. Б., Боронин А. И.* Родиевые катализаторы гидрирования бензола и его гомологов в различных растворителях // *Нефтехимия*. 2010. Т. 50. № 1. С. 48–51 [*Konuspayev S. R., Shaimardan M., Nurbaeva D. R., Auezov A. B., Boronin A. I.* Rhodium catalysts for the hydrogenation of benzene and its homologues in various solvents // *Petrol. Chem.* 2010. V. 50. N 1. P. 47–50. <https://doi.org/10.1134/S0965544110010068>].
- [2] *Shutkina O. V., Ponomareva O. A., Kots P. A., Ivanova I. I.* Selective hydrogenation of acetone in the presence of benzene // *Catal. Today*. 2013. V. 218. P. 30–34. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.05.017>
- [3] *Liu Y., Ai K., Lu L.* Polydopamine and its derivative materials: Synthesis and promising applications in energy, environmental, and biomedical fields // *Chem. Rev.* 2014. V. 114. P. 5057–5115. <https://doi.org/10.1021/cr400407a>
- [4] *Zhang Q., Yan X., Zheng P., Wang Z.* Influence factors on activity of Ru–Zn catalysts in selective hydrogenation of benzene // *Chinese J. Chem. Eng.* 2017. V. 25. P. 294–300. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2016.08.004>
- [5] *Mohamed Isa E. D., Mahmud I. S., Ahmad H., Abdul Rahman M. B.* Dependence of mesoporous silica properties on its template // *Ceram. Int.* 2019. V. 45. P. 12149–12153. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.03.118>
- [6] *Han C., Hu Y., Wang K., Luo G.* Synthesis of mesoporous silica microspheres by a spray-assisted carbonation microreaction method // *Particuology*. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2019.06.003>
- [7] *Zhang L., Wang A., Wang W., Huang Y., Liu X., Miao S., Liu J., Zhang T.* Co–N–C catalyst for C–C coupling reactions: On the catalytic performance and active sites // *ACS Catal.* 2015. V. 5. P. 6563–657. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b01223>
- [8] *Woszuik A., Panek R., Madej J., Zofka A.* Mesoporous silica material MCM-41: Novel additive for warm mix asphalts // *Construct. Building Mater.* 2018. V. 183. P. 270–274. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.06.1770950-0618/2018>
- [9] *Zhang C., Zhao P., Zhang Z., Zhang J., Yang P., Gao P., Gao J., Liu D.* Co–N–C supported on SiO₂: A facile, efficient catalyst for aerobic oxidation of amines to imines // *RSC Adv.* 2017. V. 7. P. 47366–47372. <https://doi.org/10.1039/C7RA09516C>

- [10] Sanjini N. S., Velmathi S. Iron impregnated SBA-15, a mild and efficient catalyst for the catalytic hydride transfer reduction of aromatic nitro compounds // RSC Adv. 2014. V. 4. P. 15381–15388. <https://doi.org/10.1039/C3RA46303F>
- [11] Masoud N., Delannoy L., Schaink H., van der Eerden A., de Rijk J. W., Silva T. A. G., Banerjee D., Meeldijk J. D., de Jong K. P., Louis C., de Jongh P. E. Superior stability of Au/SiO₂ compared to Au/TiO₂ catalysts for the selective hydrogenation of butadiene // ACS Catal. 2017. V. 7. P. 5594–5603. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b01424>
- [12] Sun Z., Li H., Cui G., Tian Y., Yan S. Multifunctional magnetic core-shell dendritic mesoporous silica nanospheres decorated with tiny Ag nanoparticles as a highly active heterogeneous catalyst // Appl. Surface Sci. 2015. V. 360. P. 252–262. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.11.013>
- [13] Lehmann T., Wolff T., Hamel C., Veit P., Garke B., Seidel-Morgenstern A. Physico-chemical characterization of Ni/MCM-41 synthesized by a template ion exchange approach // Micropor. Mesopor. Mater. 2012. V. 151. P. 113–125. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.11.006>
- [14] Ambursa M. M., Sudarsanam P., Voon L. H., Abd Hamid Sharifah Bee, Bhargava S. K. Bimetallic Cu-Ni catalysts supported on MCM-41 and Ti-MCM-41 porous materials for hydrodeoxygenation of lignin model compound into transportation fuels // Fuel Processing Technol. 2017. V. 162. P. 87–97. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.03.008>
- [15] Shafigulin R. V., Filippova E. O., Shmelev A. A., Bulanova A. V. Mesoporous silica doped with dysprosium and modified with nickel: A highly efficient and heterogeneous catalyst for the hydrogenation of benzene, ethylbenzene and xylenes // Catal. Lett. 2019. V. 149. P. 916–928. <https://doi.org/10.1007/s10562-019-02678-x>
- [16] Шафигулин Р. В., Филимонов Н. С., Филиппова Е. О., Шмелев А. А., Буланова А. В. Кинетические и термодинамические особенности гидрирования гексена-1, гептена-1 и циклогексена на катализаторе, содержащем наночастицы меди // ЖПХ. 2017. Т. 90. № 10. С. 1332–1338 [Shafigulin R. V., Filimonov N. S., Filippova E. O., Shmelev A. A., Bulanova A. V. Kinetic and thermodynamic specific features of hydrogenation of hexene-1, heptene-1, and cyclohexene on catalyst containing copper nanoparticles // Russ. J. Appl. Chem. 2017. V. 90 P. 1648–1654. <https://doi.org/10.1134/S1070427217100147>].
- [17] Крылов О. В. Гетерогенный катализ. М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. С. 61.