

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРИРОВАНИЯ 1,5,9-ЦИКЛОДОДЕКАТРИЕНА В ТРЕХФАЗНОЙ СИСТЕМЕ В ПРИСУТСТВИИ НАНОЧАСТИЦ НИКЕЛЯ, НАНЕСЕННЫХ НА ЦЕОЛИТ NaX

© Д. Н. Небыков, Ю. В. Попов, В. М. Мохов, К. В. Щербакова, Ю. Л. Зотов

Волгоградский государственный технический университет,  
400131, г. Волгоград, пр. Ленина, д. 28  
E-mail: nervwho@gmail.com

Поступила в Редакцию 14 марта 2020 г.

После доработки 20 мая 2020 г.

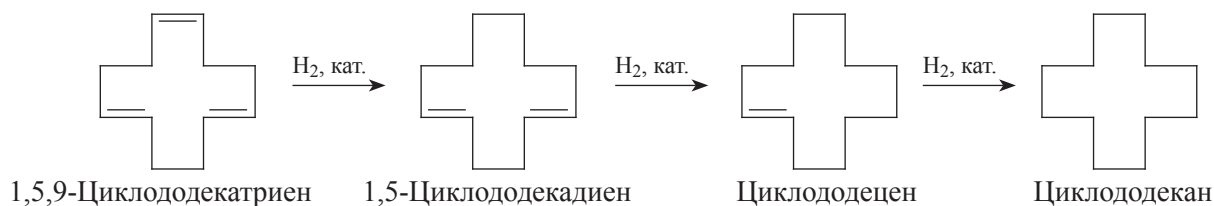
Принята к публикации 7 октября 2020 г.

*Изучен процесс гидрирования 1,5,9-циклододекатриена в присутствии наноструктурированных никелевых катализаторов в реакторе проточного типа при атмосферном давлении водорода. В качестве носителя использован цеолит NaX. Наночастицы никеля на поверхности носителя получали методом химического восстановления предшественника ( $\text{NiCl}_2$ )  $\text{NaBH}_4$  и  $\text{NH}_2\text{NH}_2$ . Рассмотрено влияние на выход продуктов гидрирования условного времени пребывания газовой фазы в реакционной зоне, температуры процесса, проанализирован срок службы катализаторов. Катализаторы показали высокую активность и позволяют получать циклододекан с выходом ~100% при температуре процесса до 160°C.*

Ключевые слова: катализ; наночастицы; никель; цеолит; гидрирование; циклододекатриен

DOI: 10.31857/S0044461821010163

Циклододекан является одним из важных продуктов органического синтеза, который получают гидрированием 1,5,9-циклододекатриена — продукта циклотримеризации бутадиена. Он применяется для производства 1,10-додекандикарбоновой кислоты и додекалактама, которые используются для производства нейлона, также применяется как антиоксидант и консервант в археологии [1, 2].



Для селективного получения циклододекана в промышленности процесс гидрирования 1,5,9-циклододекатриена обычно проводится в периодическом реакторе в присутствии никеля Ренея при температуре 200°C и давлении 10–15 атм.\*

\* Weissermel K., Arpe H.-J. Industrial Organic Chemistry. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft GmbH; New York: VCH Publisher, Inc., 2008. P. 243.

Циклододекан получают каталитическим гидрированием циклододекатриена в три стадии — 1,5,9-циклододекатриен последовательно гидрируется до циклододекадиена, циклододецена и циклододекана. В ходе этого процесса возможно селективное получение одного из продуктов гидрирования или их смеси в различных соотношениях:

Периодический процесс гидрирования 1,5,9-циклододекатриена описан в присутствии катализатора 15Ni/Al-MCM-41 при температуре 50–80°C и давлении водорода 10 атм, однако данный катализатор при достаточно высокой конверсии исходного соединения (94%) обладает низкой селективностью по циклододецену и циклододекану (40 и 27% соответственно) [3]. В присутствии палладия, нанесенного на активированный уголь, процесс проводят в периодиче-

ском реакторе при давлении 10 атм и постепенном повышении температуры с 70 до 220°C [4] с выходом циклододекана до 99.9%. На Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> процесс гидрирования 1,5,9-циклододекатриена может идти селективно с образованием циклододецена до 55% при температуре до 140°C и давлении до 12 атм [5, 6], а в случае использования в качестве субстрата смеси циклододекатриена и циклододекадиена селективность по циклододецену достигает 93% при температуре 120°C и атмосферном давлении [7].

Использование металлического родия и рутения, нанесенных на диоксид кремния, при температуре 100°C и давлении 30 атм позволяет получить продукт исчерпывающего гидрирования с селективностью до 95% и конверсией 1,5,9-циклододекатриена 80 и 60% соответственно [8]. Биметаллический палладий-рутениевый катализатор позволяет повысить конверсию исходного соединения до 100% с сохранением высокой селективности относительно продукта исчерпывающего гидрирования [9].

Ранее нами был описан процесс газофазного гидрирования 1,5,9-циклододекатриена в реакторе проточного типа при атмосферном давлении водорода при катализе наночастицами никеля, стабилизированными на поверхности различных носителей: Цеокара-2, активированного угля БАУ-А, оксида алюминия и цеолита NaX [10]. Никелевые наночастицы проявили высокую активность в процессе исчерпывающего гидрирования 1,5,9-циклододекатриена при температуре 240°C, в частности, был достигнут выход циклододекана ~99%. Однако проведение процесса при температурах >200°C может сопровождаться протеканием трансаннулярной дегидроциклизации,\* приводящей к образованию соединений ароматического характера и снижающей выход циклододекана.

Цель исследования — изучение процесса гидрирования 1,5,9-циклододекатриена в трехфазной системе при 80–160°C в присутствии нанесенных наноструктурированных никелевых катализаторов при атмосферном давлении в реакторе проточного типа.

### Экспериментальная часть

В качестве носителя был использован цеолит синтетический гранулированный NaX (ТУ 2163-003-21742510–2004, ООО «Спектр-хим»). Катализатор получали методом однократной пропитки носителя фракции 1–1.5 мм (2 г) водным раствором NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (Alfa Aesar, 98%, CAS 7791-20-0) (2 г в 5 мл воды) в

течение 24 ч. После пропитки, фильтрования и промывки дистиллированной водой адсорбированный хлорид никеля восстанавливали двумя способами:

1) NaBH<sub>4</sub> (Panreac, 96+%, CAS 16940-66-2) (0.1 г) в воде (10 мл) при 20–25°C в течение 20–30 мин — таким образом получали катализатор Ni<sup>0</sup>/NaX(NaBH<sub>4</sub>);

2) NH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (Alfa Aesar, 98+%, CAS 7803-57-8) (10 мл) в воде (10 мл) с добавлением NaOH (ч.д.а., ГОСТ 4328–77) (1 г) при температуре 80–100°C в течение 50–60 мин — таким образом получали катализатор Ni<sup>0</sup>/NaX(NH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>).

Полученные катализаторы анализировали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе FEI Versa 3D DualBeam. Качественный анализ наночастиц никеля проводили посредством микрорентгеноспектрального анализа (EDS) в точке. Удельную площадь поверхности катализатора определяли методом Брунауэра–Эммета–Теллера на анализаторе QuadraSorb; массовую долю никеля в катализаторе — на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой Agilent 7500.

Для проведения процесса гидрирования 1,5,9-циклододекатриена использовали лабораторную установку Parr 5400 Tubular Reactor System: реактор — стальная трубка (внутренний диаметр — 7 мм, объем — 20 см<sup>3</sup>, длина — 0.5 м), помещенная в электрическую печь (высотой зоны нагрева 300 мм) (рис. 1). Источником водорода являлся генератор водорода ГВ-7 с регулируемой подачей газа.

Катализатор помещали в реактор во влажном виде между слоями инертного носителя (кварцевая насадка той же фракции), после чего осушали от воды в токе водорода при 130°C непосредственно перед проведением процесса в течение 1–1.5 ч. После сушки катализатора в реактор при заданной температуре (в интервале 80–160°C) непрерывно подавали жидкий 1,5,9-циклододекатриен и водород с заданной скоростью одновременно прямоотком сверху вниз. Выбор нижнего предела температурного интервала обусловлен температурой плавления циклододекана (61°C\*\*).

Качественный анализ катализата осуществляли хроматомасс-спектрометрическим методом на приборе Saturn 2100 T/GC3900 (электронная ионизация, 70 эВ). Спектры ЯМР <sup>1</sup>H записывали на приборе Varian Mercury-300 (300 МГц). Циклододекан, спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д.: 1.278 с (24H, 12CH<sub>2</sub>). Циклододецен, масс-спектр, m/e (I<sub>отн</sub>, %): 166.8 (1.4) [M + 1]<sup>+</sup>, 165.8 (10.6) [M]<sup>+</sup>, 108.9 (16.8), 95.0 (36.3), 81.0 (81.8), 67.1 (99.9), 41.0 (32.1). Циклододекадиен, масс-спектр,

\* Справочник нефтехимика / Под ред. С. К. Огородникова. Т. 2. Л.: Химия, 1978. С. 20.

\*\* Справочник нефтехимика. В 2 т. / Под ред. С. К. Огородникова. Т. 1. Л.: Химия, 1978. С. 484.

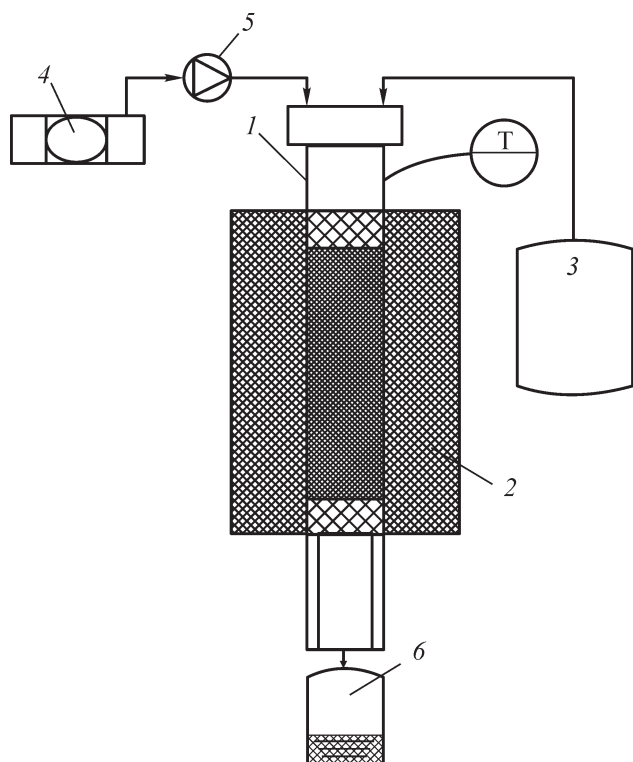


Рис. 1. Схема проточной каталитической установки фирмы Рагг.

1 — реактор, 2 — электрическая печь, 3 — дозатор жидких реагентов, 4 — генератор водорода, 5 — дозатор газообразного реагента, 6 — сборник катализата.

$m/e (I_{отн}, \%)$ : 164.9 (1.9)  $[M + 1]^+$ , 163.8 (8.7)  $[M]^+$ , 121.0 (99.9), 95.1 (42.1), 81.1 (92.1), 67.1 (74.4), 41.0 (12.4).

Количественный анализ реакционной массы проводили методом газожидкостной хроматографии на приборе Кристаллюкс-4000М, температура

колонки  $T_{кол} = 100-210^\circ\text{C}$ , температура испарителя  $T_{исп} = 250^\circ\text{C}$ , полярная колонка НР-5, длина колонки  $l_{кол} = 50$  м, диаметр колонки  $d_{кол} = 0.52$  мм, газ-носитель — азот, детектор — пламенно-ионизационный, температура пламенно-ионизационного детектора  $T_{Пид} = 250^\circ\text{C}$ , растворитель — н-гексан.

### Обсуждение результатов

Морфология поверхности полученных катализаторов имеет определенные различия: форма, размер частиц и их агломератов. При восстановлении предшественника  $\text{NaBH}_4$  образуются наночастицы никеля размером от 40 нм (рис. 2, а), рассредоточенные по поверхности носителя, при этом на поверхности имеется небольшое количество агломератов размером до 150 нм. При использовании в качестве восстановителя  $\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (рис. 2, б) поверхность покрыта агломератами (~200–250 нм), состоящими из мелких частиц шарообразной и игольчатой формы размером ~50 нм, что позволяет получить более развитую удельную поверхность катализатора.

Катализатор  $\text{Ni}^0/\text{NaX}(\text{NaBH}_4)$  имеет удельную площадь поверхности  $384.617 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  при массовой доле никеля 3.2%, катализатор  $\text{Ni}^0/\text{NaX}(\text{NH}_2\text{NH}_2)$  имеет удельную площадь поверхности  $541.7 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  при массовой доле никеля 4.5%.

Процесс гидрирования 1,5,9-циклододекатриена молекулярным водородом в изучаемых условиях трехфазной системы газ (молекулярный водород)–жидкость (1,5,9-циклододекатриен и продукты его гидрирования)–твердый катализатор  $[\text{Ni}^0/\text{NaX}(\text{NaBH}_4)$  или  $\text{Ni}^0/\text{NaX}(\text{NH}_2\text{NH}_2)]$  по сравнению с газофазным осложняется наличием стадий абсорбции газообразного водорода жидкой реакционной массой

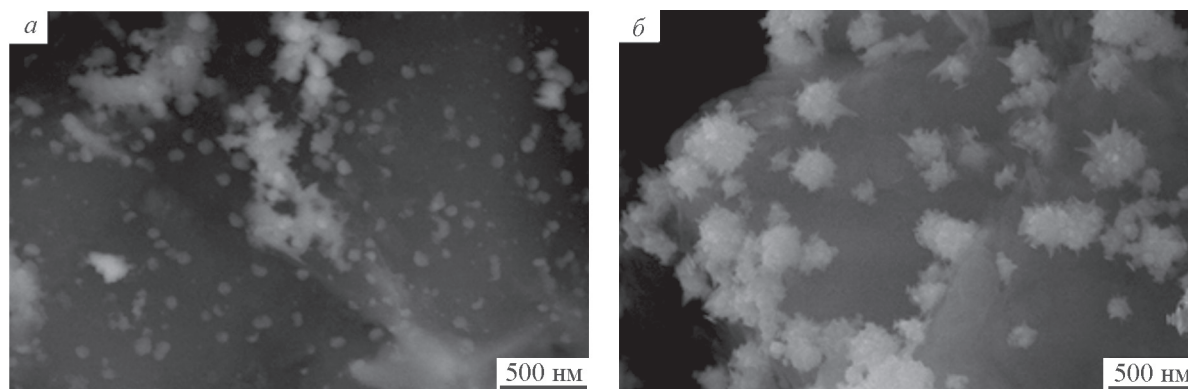


Рис. 2. Изображения поверхности исследуемых катализаторов, полученные методом сканирующей электронной микроскопии.

а —  $\text{Ni}^0/\text{NaX}(\text{NaBH}_4)$ , б —  $\text{Ni}^0/\text{NaX}(\text{NH}_2\text{NH}_2)$ .

и последующей диффузии растворенного водорода через ламинарную пленку жидкости к внешней поверхности катализатора, где и протекает химическая реакция.

О влиянии абсорбции водорода жидкой реакционной массой на скорость протекания процесса гидрирования 1,5,9-циклододекатриена в присутствии катализаторов  $\text{Ni}^0/\text{NaX}(\text{NaBH}_4)$  и  $\text{Ni}^0/\text{NaX}(\text{NH}_2\text{NH}_2)$  судили по влиянию условного времени пребывания газовой фазы в реакторе (в интервале  $0.003\text{--}0.033 \text{ ч} \cdot \text{кг}_{\text{кат}} \cdot \text{моль}^{-1}$ ) на изменение мольной доли 1,5,9-циклододекатриена и продуктов его гидрирования при постоянных значениях температуры (80, 100 и  $120^\circ\text{C}$ ) и удельного расхода 1,5,9-циклододекатриена ( $10 \text{ моль} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{кг}_{\text{кат}}^{-1}$ ). Было найдено, что в данных условиях в катализате содержание 1,5,9-циклододекатриена и продуктов его гидрирования остается постоянным. Это, по-видимому, обусловлено тем, что при непрерывной подаче водорода в реактор с различным его расходом для каждого значения температуры (80, 100 и  $120^\circ\text{C}$ ) достигается постоянное значение концентрации растворенного в жидкой пленке водорода. Таким образом, наблюдаемая скорость процесса определяется только количеством 1,5,9-циклододекатриена и продуктов его гидрирования, адсорбированных на поверхности катализатора. В дальнейших исследованиях все процессы проводились при скорости подачи водорода  $60 \text{ моль} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{кг}_{\text{кат}}^{-1}$  (при условном времени пребывания газовой фазы  $0.017 \text{ ч} \cdot \text{кг}_{\text{кат}} \cdot \text{моль}^{-1}$ ), так как при более низких значениях скорости подачи водорода снижается эффективность теплосъема и наблюдается перегрев в реакционной зоне ввиду экзотермичности реакции.

При изменении удельного расхода 1,5,9-циклододекатриена от 5 до  $15 \text{ моль} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{кг}_{\text{кат}}^{-1}$  при постоянном условном времени пребывания жидкой и газовой фаз в реакторе ( $0.1$  и  $0.017 \text{ ч} \cdot \text{кг}_{\text{кат}} \cdot \text{моль}^{-1}$  соответственно) степень превращения 1,5,9-циклододекатриена и выходы продуктов его гидрирования при 80, 100 и  $120^\circ\text{C}$  имеют постоянные для каждой из температур значения. На основании этого можно сделать предположение об отсутствии влияния внешней диффузии на наблюдаемую скорость протекания процесса.

Дальнейшие исследования процесса гидрирования 1,5,9-циклододекатриена проводили в присутствии катализаторов  $\text{Ni}^0/\text{NaX}(\text{NaBH}_4)$  и  $\text{Ni}^0/\text{NaX}(\text{NH}_2\text{NH}_2)$  в интервале температур  $80\text{--}160^\circ\text{C}$  при соотношении  $\text{H}_2$ :субстрат = 6:1 и условном времени пребывания 1,5,9-циклододекатриена в реакционной зоне  $0.1 \text{ ч} \cdot \text{кг}_{\text{кат}} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Катализатор  $\text{Ni}^0/\text{NaX}(\text{NaBH}_4)$  более активен в изучаемых условиях, так как максимальный выход циклододекана  $\sim 100\%$  достигается при  $130^\circ\text{C}$ , в то время как при использовании катализатора  $\text{Ni}^0/\text{NaX}(\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$  аналогичный результат наблюдается при  $150^\circ\text{C}$  (рис. 3).

Стабильность работы полученных катализаторов изучали при температуре  $150^\circ\text{C}$ , условном времени пребывания  $0.1$  и  $0.017 \text{ ч} \cdot \text{кг}_{\text{кат}} \cdot \text{моль}^{-1}$  для жидкой и газовой фаз соответственно. После 260 мин непрерывной работы катализатора изменяется селективность по продуктам (рис. 4, а).

Катализатор, полученный с использованием гидразина, показывает высокую стабильность и селективность относительно циклододекана. Столь значительное различие во времени работы полученных нанесенных катализаторов можно объяснить различной морфологией поверхности полученных

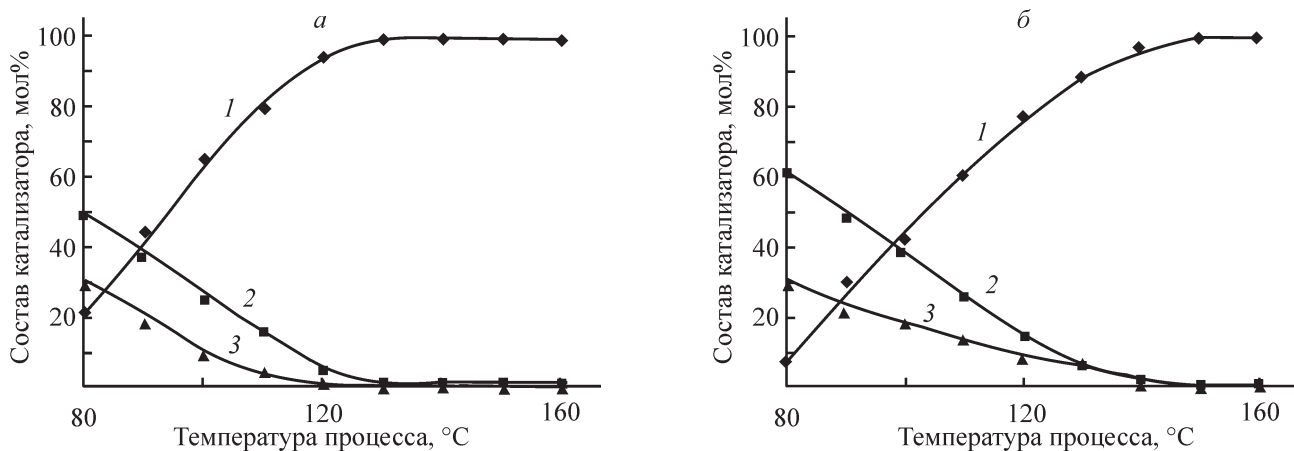


Рис. 3. Состав катализата в зависимости температуры процесса.

*а* —  $\text{Ni}^0/\text{NaX}(\text{NaBH}_4)$ , *б* —  $\text{Ni}^0/\text{NaX}(\text{NH}_2\text{NH}_2)$ .

*1* — циклододекан, *2* — циклододецен, *3* — 1,5-циклододекадиен.

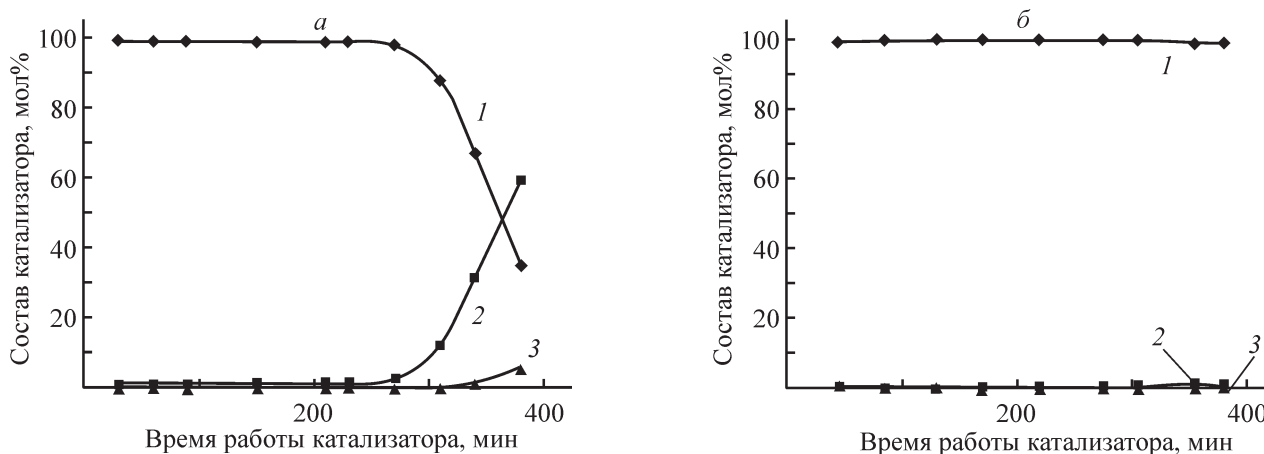


Рис. 4. Состав катализатора в зависимости от времени работы катализатора.

*a* —  $\text{Ni}^0/\text{NaX}(\text{NaBH}_4)$ , *б* —  $\text{Ni}^0/\text{NaX}(\text{NH}_2\text{NH}_2)$ .

1 — циклододекан, 2 — циклододецен, 3 — 1,5-циклододекадиен.

катализаторов (рис. 2). Наночастицы никеля, полученные восстановлением гидразином, более крупного размера с более развитой поверхностью, в то время как при восстановлении боргидридом натрия мелкие частицы никеля расположены более изолированно, что оказывает значительное влияние на стабильность работы катализатора в изучаемых условиях.

### Выводы

Проведенные исследования показали, что нанесенные на цеолит NaX наночастицы никеля, полученные восстановлением  $\text{NH}_2\text{NH}_2$ , проявляют высокую каталитическую активность и стабильность в процессе гидрирования 1,5,9-циклододекатриена. Данный катализатор в определенной степени превосходит имеющиеся аналоги по ряду критериев: более мягкие условия процесса (в первую очередь проведение процесса при атмосферном давлении), непрерывная организация процесса, в ряде случаев более высокая удельная производительность катализатора (даже при сравнении с катализаторами на основе благородных металлов). Активность и стабильность катализатора зависят от способа его получения, который оказывает влияние на морфологию частиц никеля, в частности, на их размер, взаимное расположение и форму.

### Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 18-33-00183.

### Конфликт интересов

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

### Информация о вкладе авторов

Ю. В. Попов занимался постановкой задач исследования и проводил обзор литературы; Д. Н. Небыков и В. М. Мохов разрабатывали план эксперимента и монтировали экспериментальную установку; Д. Н. Небыков и Ю. Л. Зотов синтезировали и анализировали исследуемые катализаторы; К. В. Щербакова осуществляла экспериментальную работу по проведению процессов гидрирования; В. М. Мохов проводил хроматографический анализ катализатора; Д. Н. Небыков и К. В. Щербакова обрабатывали экспериментальные данные. Все авторы участвовали в обсуждении результатов. Подготовка рукописи статьи — Д. Н. Небыков, В. М. Мохов и К. В. Щербакова; редактирование — Д. Н. Небыков.

### Информация об авторах

*Небыков Денис Николаевич*, к.х.н.,  
 ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5338-8569>  
*Попов Юрий Васильевич*, д.х.н., проф.,  
 ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5659-028X>  
*Мохов Владимир Михайлович*, к.х.н.,  
 ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2984-1877>  
*Щербакова Ксения Валерьевна*,  
 ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8096-8841>  
*Зотов Юрий Львович*, д.х.н., проф.,  
 ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6301-0570>

## Список литературы

- [1] *Thrun F., Hickmann V., Stock C., Schäfer A., Maier W., Breugst M., Schlörer N. E., Berkessel A., Teles J. H.* Technical synthesis of 1,5,9-cyclododecatriene revisited: Surprising byproducts from a venerable industrial process // *J. Org. Chem.* 2019. V. 84. N 21. P. 13211–13220.  
<https://doi.org/10.1021/acs.joc.9b01633>
- [2] *Abbasian F., Lockington R., Mallavarapu M., Naidu R.* A comprehensive review of aliphatic hydrocarbon biodegradation by bacteria // *Appl. Biochem. Biotechnol.* 2015. V. 176. P. 670–699.  
<https://doi.org/10.1007/s12010-015-1603-5>
- [3] *Hsu C.-H., Wang Y.-L., Ko A.-N.* Liquid phase hydrogenation of t,t,c-1,5,9-cyclododecatriene over Ni/MCM-41 and Ni/SiO<sub>2</sub> catalysts // *J. Chin. Chem. Soc.* 2009. V. 56. P. 908–915.  
<https://doi.org/10.1002/jccs.200900134>
- [4] Pat. US 3513208 A (publ. 1970). Process for producing high purity cyclododecane.
- [5] *Julcour C., Jaganathan R., Chaudhari R. V., Wilhelm A. M., Delmas H.* Selective hydrogenation of 1,5,9-cyclododecatriene in up- and down-flow fixed-bed reactors: Experimental observations and modeling // *Chem. Eng. Sci.* 2001. V. 56. N 2. P. 557–564.  
[https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(00\)00260-8](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(00)00260-8)
- [6] *Chaudhari R. V., Jaganathan R., Mathew S. P., Julcour C., Delmas H.* Hydrogenation of 1,5,9-cyclododecatriene in fixed-bed reactors: Down- vs. upflow modes // *AIChE J.* 2002. V. 48. N 1. P. 110–125.  
<https://doi.org/10.1002/aic.690480112>
- [7] *Gaube J., David W., Sanchayan R., Roy S., Müller-Plathe F.* Selective hydrogenation of 1,5,9-cyclododecatriene towards cyclo-dodecene // *Appl. Catal. A: General.* 2008. V. 343. N 1–2. P. 87–94.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.03.025>
- [8] *Raja R., Thomas J. M.* Bimetallic and trimetallic nanocluster catalysts for single-step, solvent-free hydrogenations // *Model Systems in Catalysis.* 2010. P. 468–469.  
<https://doi.org/10.1007/978-0-387-98049-2>
- [9] *Johnson B.* Nanoparticles in catalysis // *Top. Catal.* 2003. V. 24. N 1–4. P. 147–159. <https://doi.org/10.1023/B:ТОСА.0000003086.83434.b6>
- [10] *Попов Ю. В., Мохов В. М., Небыков Д. Н., Щербак К. В., Донцова А. А.* Коллоидные и наноразмерные катализаторы в органическом синтезе. XIX. Исследование влияния природы подложки на катализ процессов гидрирования циклоолефинов наночастицами никеля // *ЖОХ.* 2018. Т. 88. № 1. С. 23–27 [*Popov Yu. V., Mokhov V. M., Nebykov D. N., Shcherbakova K. V., Dontsova A. A.* Colloid and nanosized catalysts in organic synthesis: XIX. Influence of the support nature on hydrogenation catalysis of cyclic olefins by nickel nanoparticles // *Russ. J. Gen. Chem.* 2018. V. 88. N 1. P. 20–24. <https://doi.org/10.1134/S1070363218010048>].