

УДК 542.973:546.9:547.3

СЕЛЕКТИВНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ СМЕСЕЙ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНА С ИЗОПРЕНОМ НА СКЕЛЕТНЫХ НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

© 2024 г. Ж. Каирбеков¹, М. З. Есеналиева¹, Т. З. Ахметов¹,
С. М. Суймбаева¹, И. М. Джелдыбаева^{1,*}

¹НАО Казахский национальный университет имени аль-Фараби,
НИИ Новых химических технологий и материалов, Алматы,
050012 Республика Казахстан

*E-mail: indiko_87@mail.ru

Поступила в редакцию 28 февраля 2024 г.

После доработки 20 мая 2024 г.

Принята к публикации 8 ноября 2024 г.

В настоящей работе приведены результаты исследования процесса селективного гидрирования смесей циклопентадиена с изопреном на скелетных никелевых катализаторах, полученных из соответствующих многокомпонентных сплавов. Установлено, что при гидрировании этих смесей на данных катализаторах циклопентадиен насыщается в большей степени, чем изопрен. Из скелетных никелевых катализаторов по циклопентадиену наиболее селективны катализаторы, модифицированные Cr, Mo–Cr, Mo, Ti и Mo–Cu. На основании анализа результатов исследования из группы катализаторов, оптимальных в процессе гидрирования смеси циклопентадиен–изопрен, по ряду качеств выделяют Ni–Mo–Cu-катализатор: наряду с высокой активностью, сравнимой с наиболее активными Ni–Cu, Ni–Zn и Ni–Ag, он обладает высокой избирательностью по циклопентадиену.

Ключевые слова: селективное гидрирование, циклопентадиен, изопрен, скелетные никелевые катализаторы, сплавы, каталитическая активность

DOI: 10.31857/S0028242124030063, **EDN:** LGXYOG

Каталитическое гидрирование ненасыщенных углеводородов — один из крупнотоннажных процессов нефтехимии и нефтепереработки. Процессы гидрирования получили актуальность в силу наличия в олефиновых газовых потоках примесей ацетиленовых и диеновых углеводородов, удаление которых является важной задачей. Хотя для избирательного удаления ацетиленовых углеводородов разработан ряд процессов жидкостной очистки с применением растворителей, более экономичным оказывается их избирательное каталитическое гидрирование без вовлечения в реакцию самих алкенов [1–5].

При каталитическом гидрировании практический интерес представляет также выяснение [6] вероятности удаления в одну стадию оставшихся после экстрактивной ректификации циклопен-

тадиена и замещенных ацетиленов при очистке изопрена от монозамещенных ацетиленов.

В последние годы в качестве катализаторов гидрирования двойных связей олефинов с успехом используют мелкодисперсные катализаторы на основе металлов платиновой группы. Их высокая активность позволяет проводить процесс гидрирования в мягких условиях при атмосферном давлении [7, 8]. В то же время поиск новых дешевых, высокоактивных и селективных катализаторов гидрирования индивидуальных непредельных углеводородов и их технических смесей представляет собой задачу большой практической значимости. Наиболее применимы для указанной цели катализаторы гидрирования на основе никеля, обладающие высокой активностью и относительно низкой стоимостью по сравне-

нию с катализаторами на основе благородных металлов [9].

Весьма эффективны с промышленной точки зрения скелетные никелевые катализаторы, полученные из многокомпонентных сплавов, успешно используемые в различных гидрогенизационных процессах. Это обусловлено их высокой активностью и селективностью, простотой приготовления и регенерации, стабильностью работы в длительном цикле, устойчивостью к отравлению каталитическими ядами [10, 11]. Показано, что модифицирование скелетного никеля различными металлами позволяет в широком диапазоне регулировать свойства катализаторов [12–13].

Цель работы – исследование процесса селективного гидрирования смесей циклопентадиена с изопреном на скелетных никелевых катализаторах, полученных из многокомпонентных сплавов, а также подбор оптимального катализатора для данного процесса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сырье, катализаторы, методики проведения опытов

Приготовление сплавов. Состав сплавов Ni–Al (1 : 1), Ni–Al–Me (Cu, Ag, Zn, Ti, Zr, Sn, Pb, Ta, Bi, Cr, Mo, Mn, Fe, Ti–Mo, Mo–Cr, Mo–Cu, Cr–Cu, Ti–Cu). Сплавы были изготовлены в лаборатории комплексной переработки углеводородного и минерального сырья НИИ НХТМ Казахского национального университета им. аль-Фараби.

Для получения сплавов использовали металлы, удовлетворяющие требованиям соответствующих ГОСТов и ТУ. Сплавы для катализаторов получали расплавлением соответствующих металлов в индукционных печах с последователь-

ной загрузкой компонентов при температуре 1500–1600°C при перемешивании. Полученный сплав охлаждали до 1200°C и разливали в изложницы. Охлажденные в изложницах плитки дробили на дробилке и рассеивали на барабанном сите по фракциям.

Приготовление катализаторов. Навеску (0.4–0.8 г) измельченных порошкообразных Ni–Al- и Ni–Al–Me-сплавов из фракций 0.06–0.20 мм обрабатывали 20%-ным раствором КОН при температуре 96°C на кипящей водяной бане в течение 2 ч. Отмывку полученных продуктов от щелочи проводили дистиллированной водой декантацией (4–5 раз) до отрицательной реакции на OH⁻-ионы в промывной воде. Затем катализатор отмывали растворителем, в котором осуществляли гидрирование (гл. обр. этанолом).

Содержание КОН и алюмината калия в циркулирующем растворе при выщелачивании алюминия из сплава (катализатора) определяли дифференциальным титрованием соляной кислотой в присутствии бромтимолового синего. Количество удаленного из сплава алюминия рассчитывали по количеству выделившегося при выщелачивании водорода. Состав и структуры катализаторов определяли рентгенофазовым анализом.

Определение удельной площади поверхности катализаторов. Для измерения удельной площади поверхности скелетных никелевых катализаторов применен метод, основанный на физической полимолекулярной адсорбции аргона (спектральной чистоты) при низких температурах (–195°C), разработанный Брунауэром, Эмметом и Теллером [14]. Для скелетного катализатора из Ni–Al-сплава удельная поверхность составляет 95 м²/г·Ni; пористость 48%; тип петли гистерезиса „А“. Данные по распределению элементов в сплаве приведены в табл. 1.

Таблица 1. Результаты рентгенофазовых исследований многокомпонентных скелетных никелевых катализаторов [15]

Состав сплава	Содержание Ni–Al–Me мас.%	Фазовый состав катализатора	Параметр кристаллической решетки Ni, Å	Размер кристаллов Ni, Å
Ni–Al–Cr–Cu	42–50–3–5	Ni, Ni ₂ Al ₃	3.529 ± 0.007	114
Ni–Al–Ti–Cu	42–50–3–5	Ni, Ni ₂ Al ₃	3.529 ± 0.007	81
Ni–Al–Zn	43–44–13	Ni	3.526 ± 0.007	68
Ni–Al–Mo–Cr	44–50–3–3	Ni	3.529 ± 0.007	42
Ni–Al–Ti–Mo	44–50–3–3	Ni	3.529 ± 0.007	47

Рентгенофазовый анализ катализаторов [15]. Известно, что свойства скелетных катализаторов, проявляющиеся в реакциях гидрирования органических соединений, предопределяются их структурой и фазовым составом [16, 17]. В литературе сведения о рентгенофазовом исследовании катализаторов из сплавов, приведенных в табл. 2, отсутствуют.

Для получения необходимой информации об этих катализаторах был выполнен рентгенофазовый анализ катализаторов на установке УРС-50 ИМ с использованием CoK_{α} -излучения (напряжение на трубке 30 кВ, сила тока 10 мА, скорость движения счетчика $2^{\circ}/\text{мин}$, диаграммной ленты – 1200 мм/ч).

Значения постоянных кристаллической решетки определяли по всем имеющимся отражениям и за истинное принимали среднеарифметическое. Наряду с установлением фазового состава и параметров кристаллической решетки (в предположении кубической формы) определяли средний линейный размер кристаллов (табл. 1). При идентификации фаз использовали стандартные рентгенограммы [18].

Полученные результаты свидетельствуют о том, что катализаторы из сплавов Ni–Al–Zn, Ni–Al–Mo–Cr и Ni–Al–Ti–Mo являются преимущественно однофазными системами, состоящими из мелкодисперсного никеля. В Ni–Cr–Cu- и Ni–Ti–Cu-катализаторах, помимо никеля, обнаружено наличие Ni_2Al_3 . Данные рентгенофазового анализа катализаторов не дают полной информации о существующем составе многокомпонентных скелетных никелевых катализаторов по причине рентгеноаморфности многих фаз, в частности оксидов и гидроксидов модифицирующих металлов [17].

Параметр кристаллической решетки ГЦК-никеля, определенный по положению и интенсивности его линий, составляет $3.526\text{--}3.529 \pm 0.0097 \text{ \AA}$, и практически не зависит от природы модифицирующих добавок. Некоторое расширение решетки, по сравнению с обычным, обусловлено объемным поглощением водорода [19].

Обнаруживается сильная зависимость размеров первичных блоков кристаллов никеля от природы модифицирующих добавок: размер

кристаллов Ni изменяется от 42 до 114 \AA . Введение легирующих элементов Mo–Cr и Ti–Mo в исходный сплав приводит к уменьшению линейного размера кристаллов до 42–47 \AA по сравнению со скелетным никелем (55 \AA) [20]. Добавки Cr–Cu, Ti–Cu и Zn способствуют формированию кристаллов с большими размерами: от 68 до 114 \AA .

Методики проведения экспериментов. Гидрирование проводили в термостатированной каталитической „утке“ при атмосферном давлении и температуре 20°C . Одновременно регистрировали скорости реакции (количество поглощенного водорода в единицу времени, $\text{см}^3/\text{мин}$) и потенциала катализатора (мВ) относительно каломельного электрода сравнения по методике [21, 22]. Перед реакцией катализатор обрабатывали водородом в растворителе ($V_{\text{этанол}} = 25 \text{ см}^3$) до установления обратимого водородного потенциала. Гидрирование проводили в кинетическом режиме.

Показатель избирательности (α) определяли графическим методом по уравнению (1), как кинетическим, так и термодинамическим факторами, в совокупности отражающими наличие энергетического и структурного соответствия:

$$\alpha = \frac{K_2 \times B_2}{K_1 \times B_1}, \quad (1)$$

где K_1, K_2 – константы скоростей гидрирования 1-го (циклопентадиена) и 2-го (изопрена) вещества; B_1, B_2 – адсорбционные коэффициенты гидрируемых веществ на углеводородной поверхности.

Степень селективности (S) гидрирования смеси веществ рассчитывали по формуле (2):

$$S = 1 - \alpha. \quad (2)$$

Отношение адсорбционных коэффициентов B_2/B_1 (W) определяли с помощью уравнения (3):

$$\frac{W_2}{W_1} = \frac{K_2 B_2 C_2}{K_1 B_1 C_1}, \quad (3)$$

где K_1, K_2 – константы скорости реакции гидрирования 1-го и 2-го веществ, B_1, B_2 – адсорбционные коэффициенты компонентов смеси, C_1, C_2 – концентрации компонентов в исходной смеси.

Хроматографический анализ проводили на хроматографе Хромос GX-1000 („Хромос“, Россия) с пламенно-ионизационным детектором в изотермическом режиме, используя капиллярную колонку ВР21 (FFAP) длиной 50 м и внутренним диаметром 0.32 мм с полярной фазой (ПЭГ, модифицированный нитротерефталатом). В колонке поддерживали температуру 90°C, температура в испарительной камере составляла 200°C, газ-носитель – гелий, объем вводимой пробы – 0.2 мкл. В ходе проведения опыта отбирали 2–3 пробы жидкой реакционной смеси для анализа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Гидрирование смесей циклопентадиен–изопрен

Циклопентадиен – наиболее сильный каталитический яд при полимеризации изопрена. Его примеси значительно увеличивают индукционный период и замедляют процесс полимеризации, снижают молекулярную массу полимера и разрушают комплексные катализаторы полимеризации.

Исследователями показано [2, 4], что при гидрировании смесей C₅-углеводородов на Ni циклопентадиен насыщается интенсивнее изопрена, однако по избирательности значительно уступает метилэтилацетилену. В связи с этим весьма интересно проследить закономерности на модифицированных контактах.

С целью оценки реальности совместного удаления примеси циклопентадиена в изопрене

проведено гидрирование смеси циклопентадиен–изопрен на скелетных никелевых катализаторах в этаноле при 20°C (табл. 2, рис. 1, 2).

Реакция гидрирования циклопентадиена может протекать по двум направлениям (схема 1):

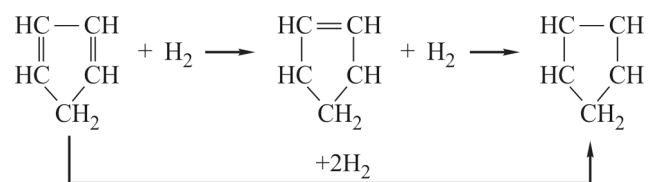


Схема 1

Присоединение водорода к сопряженной системе связей изопрена на исследуемых катализаторах группы идет по всем возможным направлениям (схема 2).

Экспериментальные данные исследования гидрирования смеси циклопентадиена с изопреном на скелетных никелевых катализаторах, полученные из соответствующих сплавов, приведены в табл. 2 и на рис. 1, 2.

Результаты кинетических, потенциметрических зависимостей (рис. 1) на скелетных никелевых катализаторах из сплавов показали, что форма кинетических и потенциметрических кривых идентична для всех исследованных катализаторов. Кривые гидрирования смеси на исследуемых катализаторах имеют „ступенчатый“ ход, отражающий стадийный характер реакции. Гидрирование смеси протекает с постоянной скоростью. К моменту поглощения 1

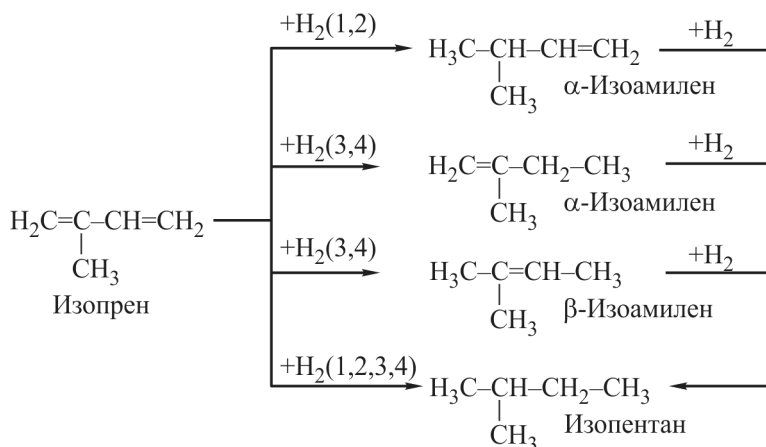


Схема 2

Таблица 2. Гидрирование смеси циклопентадиен–изопрен на скелетных никелевых катализаторах из сплавов Ni–Al–Me ($m_{\text{сплава}} = 0.8$ г, $V_{\text{изопрен}} = 0.22$ мл, $V_{\text{циклопентдиен}} = 0.19$ мл, $T_{\text{опт}} = 20^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 0.1$ МПа, растворитель – этанол, $V_{\text{этанол}} = 30$ мл)

Состав сплава	Содержание Ni–Al–Me, мас. %	$W, \frac{\text{см}^3}{\text{мин} \cdot \text{г Ni}}$	$\Delta E_{\text{нач.}}$, мВ	$J, \%$ при $C = 50\%$	α	$B_{\text{ц}}/B_{\text{и}}$	S
Ni–Al	50–50	100	260	29	0.50	4.6	0.50
Ni–Al–Cu	45–55–5	155	140	28	0.48	5.0	0.52
Ni–Al–Cu	30–60–10	350	120	28	0.47	3.1	0.53
Ni–Al–Ag	48–50–2	147	240	28	0.48	3.0	0.52
Ni–Al–Zn	43–44–13	360	180	29	0.50	1.7	0.50
Ni–Al–Zn	28–36–36	280	170	27	0.46	3.1	0.54
Ni–Al–Ti	47–50–3	112	260	26	0.44	2.7	0.56
Ni–Al–Zr	45–50–5	93	250	29	0.49	2.0	0.51
Ni–Al–Sn	45–50–5	107	230	39	0.71	1.8	0.29
Ni–Al–Pb	40–50–10	210	190	28	0.47	3.4	0.53
Ni–Al–Ta	45–50–5	184	280	27	0.45	2.7	0.55
Ni–Al–Bi	45–50–5	205	270	31	0.54	1.8	0.46
Ni–Al–Cr	47–50–3	97	230	25	0.41	2.5	0.50
Ni–Al–Mo	45–50–5	141	270	26	0.44	2.3	0.56
Ni–Al–Mn	40–50–10	56	260	28	0.48	2.6	0.52
Ni–Al–Fe	45–50–5	79	240	28	0.48	3.1	0.52
Ni–Al–Ti–Mo	44–50–3–3	160	150	28	0.47	2.2	0.53
Ni–Al–Mo–Cr	44–50–3–3	100	240	26	0.43	3.1	0.57
Ni–Al–Mo–Cu	42–50–3–5	200	250	26	0.44	3.1	0.56
Ni–Al–Cr–Cu	42–50–3–5	137	180	27	0.45	2.5	0.55
Ni–Al–Ti–Cu	42–50–3–5	66	190	28	0.47	2.4	0.53

W – удельная активность катализатора, $\text{см}^3/\text{мин} \cdot \text{г Ni}$; $\Delta E_{\text{нач.}}$ – начальное смещение потенциала катализатора, мВ; J – степень превращения изопрена при степени превращения циклопентадиена $C = 50$ отн. %; α – показатель избирательности; S – селективность гидрирования смеси; $B_{\text{ц}}/B_{\text{и}}$ – отношение адсорбционных коэффициентов циклопентадиена и изопрена.

моля водорода наблюдается перелом и насыщение образовавшегося циклопентена; изоамилены насыщаются с гораздо меньшей скоростью.

Как видно из табл. 2, введение добавки в Ni–Al-сплав оказывает значительное воздействие на активность катализатора: повышающее при модифицировании Ta, Zn, Cu, Mo–Cu, Ag, Bi, Pb, Mo, Ti–Mo,

Cr–Cu, Ti ($W = 118–360 \text{ см}^3/\text{мин} \cdot \text{г Ni}$), и снижающее – при модифицировании Mn, Fe, Zr, Cr, Ti–Cu ($W = 56–97 \text{ см}^3/\text{мин} \cdot \text{г Ni}$). При легировании Ni–Al-сплава Mo–Cr и Sn активность катализатора практически сохраняется неизменной ($W = 100–107 \text{ см}^3/\text{мин} \cdot \text{г Ni}$). Добавление в исходный сплав Bi, Mo, Ta вызывает усиление адсорбции углеводородов на поверхности катализатора ($\Delta E = 270–280$ мВ), а Cu,

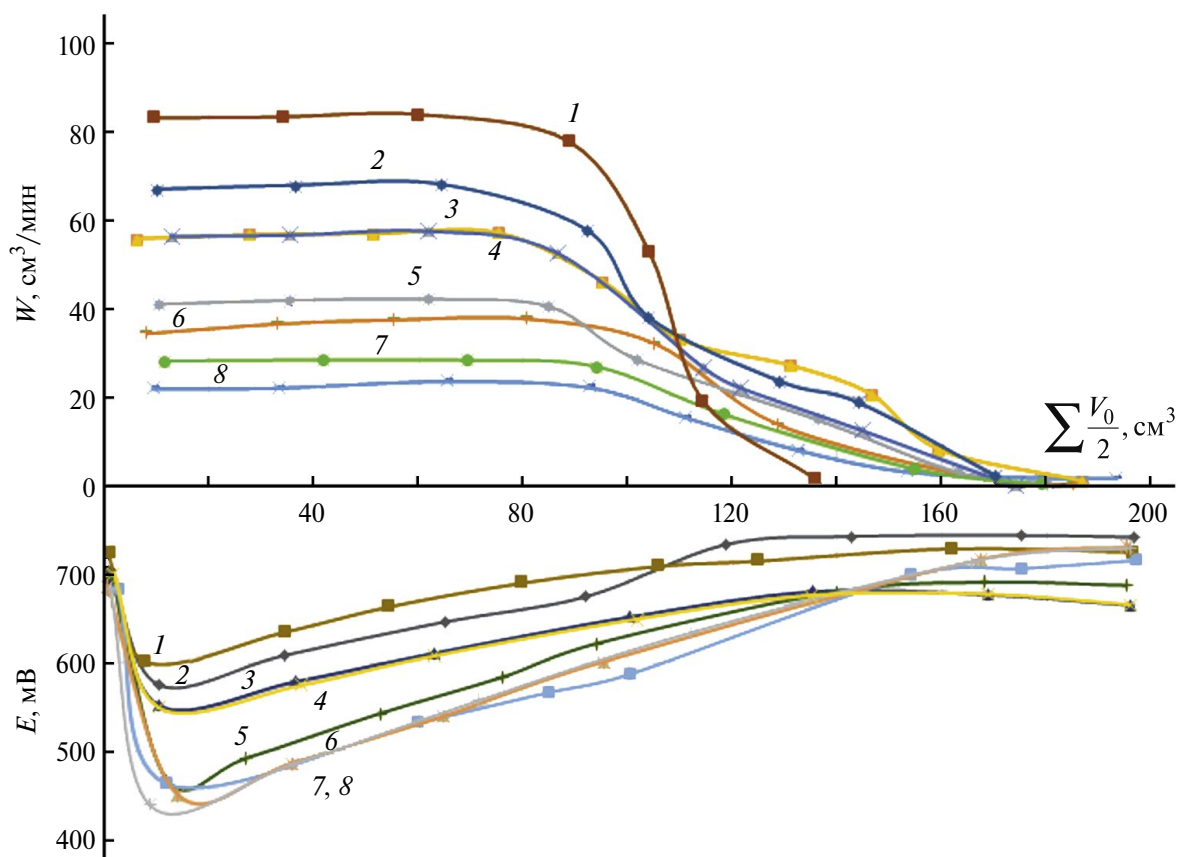


Рис. 1. Кинетические (выше оси абсцисс) и потенциметрические (ниже оси) кривые зависимости гидрирования смеси циклопентадиен–изопрен ($100 : 100 \text{ см}^3 \text{ H}_2$) в этаноле на скелетных никелевых катализаторах из сплавов ($m = 0.8 \text{ г}$) от среднего количества поглощенного водорода:

1) Ni–Al–Cu (30–60–10%); 2) Ni–Al–Ta (45–50–5%); 3) Ni–Al–Ag (48–50–2%); 4) Ni–Al–Ti–Mo (44–40–3–3%); 5) Ni–Al (50–50%); 6) Ni–Al–Cr (47–50–3%); 7) Ni–Al–Fe (45–50–5%); 8) Ni–Al–Ti–Cu (42–50–3–5%).

Zn, Sn, Pb, Cr, Ti–Mo, Cr–Cu, Ti–Cu уменьшают ее ($\Delta E = 120\text{--}230 \text{ мВ}$) (см. табл. 2).

Выбранная группа оптимальных модифицированных скелетных никелевых катализаторов, отличившихся высокой активностью и селективностью, в реакциях гидрирования смеси циклопентадиена с изопреном проявляет более высокую активность по сравнению с исходным скелетным никелем. Добавки Mo–Cu, Cu, Zn, Pb и Bi увеличивают активность катализатора в 3.5 раза (от 100 до $360 \text{ см}^3/\text{мин г Ni}$).

На скелетных никелевых катализаторах из многокомпонентных сплавов (табл. 2, рис. 2) при степени превращения циклопентадиена $C = 50$ отн. % конверсия изопрена составляет 25–39 отн. % в зависимости от природы моди-

фицирующих добавок. Доминирующее превращение циклопентадиена ($C > I$) усиливается введением в Ni–Al-сплав добавок Zn, Mo–Cu, Mo, Mo–Cr, Cr–Cu, Ti, Cr и Ta ($J = 25\text{--}29\%$); при этом степень селективности процесса (S) возрастает от 0.50 до 0.57, отношение адсорбционных коэффициентов B_{II}/B_I уменьшается от 2.3 до 3.1. В отличие от вышеперечисленных металлов, Sn и Bi оказывают противоположное действие ($S = 1.8$; $B_{II}/B_I = 0.29\text{--}0.46$).

Из данных хроматографического анализа состава катализата в ходе реакции гидрирования смеси циклопентадиена с изопреном (табл. 3, рис. 2) следует, что на первой стадии до поглощения 1 моля водорода на исследуемом катализаторе преимущественно образуются изоамилены ($S = 0.29\text{--}0.57$ в зависимости от природы

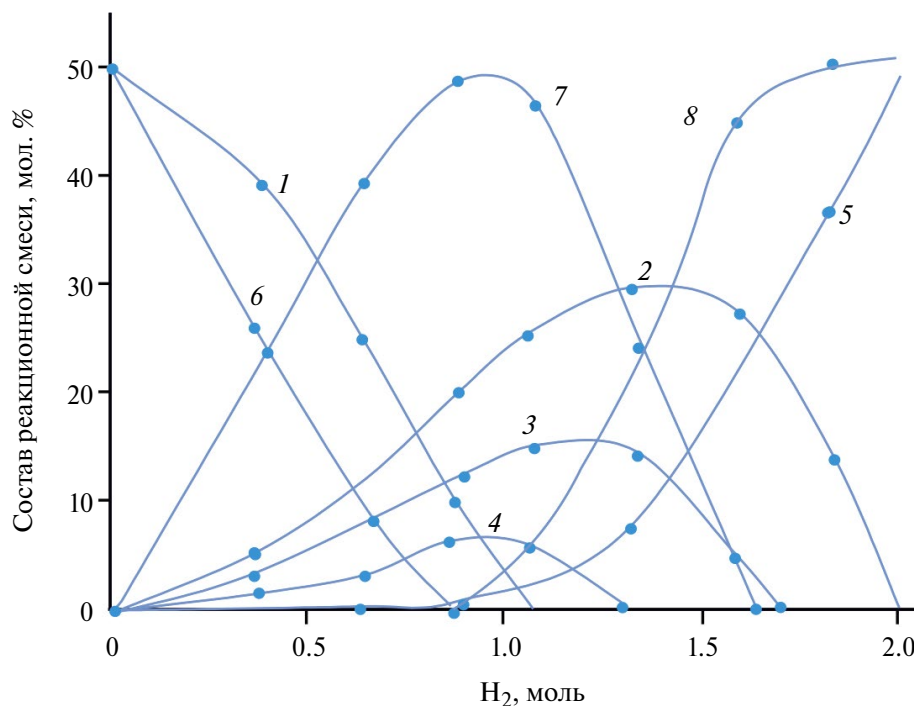


Рис. 2. Диаграмма состава катализатора гидрирования смеси циклопентадиен–изопрен в этаноле ($A_{H_2} = 200 \text{ см}^3$) на скелетном никелевом катализаторе из сплава Ni–Al–Mo–Cr (44–50–3–3%): 1 – изопрен; 2 – β -изоамилен; 3 – γ -изоамилен; 4 – α -изоамилен; 5 – изопентан; 6 – циклопентадиен; 7 – циклопентен; 8 – циклопентан ($m_{\text{сплава}} = 0.8 \text{ г}$, $V_{\text{изопрен}} = 0.22 \text{ мл}$, $V_{\text{циклопентен}} = 0.19 \text{ мл}$, $T_{\text{опт}} = 20^\circ\text{C}$, $P_{H_2} = 0.1 \text{ МПа}$).

модифицирующих добавок) и циклопентен. Это связано с циклическим строением циклопентадиена, обуславливающим образование идентичных молекул циклоалкена при присоединении водорода в любое положение. Насыщение циклопентадиена почти полностью заканчивается при поглощении 1 моля водорода, при этом можно получить хороший выход циклопентена (рис. 2, табл. 2).

При поглощении 1 моля водорода изопрен полностью расходуется. Затем в реакцию вступает γ -изоамилен. Примечательно, что гидрирование изоамиленов сопровождается небольшой рост (5–10%) содержания β -изоамилена, что может быть обусловлено перемещением двойной связи вдоль углеродной цепи. β -Изоамилен начинает гидрироваться, когда в реакционной смеси остается менее 4.5% γ -изоамилена и насыщается с очень малой скоростью. Конечным продуктом является изопентан. Изоамилены по реакционной способности расплагаются в следующем порядке: α -изоамилен > γ -изоамилен > β -изоамилен.

Образование алканов на первой стадии реакции может быть объяснено на основании многостадийного механизма гидрирования алкадиенов, включающего образование полугидрированных форм соединения, которые могут не десорбироваться.

При гидрировании смеси циклопентадиена с изопреном на скелетных никелевых катализаторах из соответствующих многокомпонентных сплавов (табл. 2, рис. 2) повышенной реакционной способностью обладает циклический алкадиен. Модифицированный скелетный никель позволяет регулировать конверсию изопрена J от 25 до 39% при $C = 50\%$, степень селективности S от 0.50 до 0.57, а отношение адсорбционных коэффициентов B_{II}/B_{I} изменяется при этом от 1.7 до 5.0. Наиболее благоприятное воздействие на избирательность оказывает введение Zn, Mo, Mo–Cr, Mo–Cu, Ti, Ta и Cr–Cu ($S = 0.54–0.57$, $B_{II}/B_{I} = 2.3–3.1$).

На основании результатов исследования группы оптимальных катализаторов в процес-

се гидрирования смеси циклопентадиен–изопрен по ряду качеств был выделен Ni–Mo–Cu-катализатор: наряду с высокой активностью, сравнимой с наиболее активными Ni–Cu, Ni–Zn и Ni–Ag, он обладает высокой избирательностью по циклопентадиену. Кроме того, этот катализатор выгодно отличается от Ni–Zn простотой технологии приготовления исходного сплава, а в сравнении с Ag–Cu и Mo является менее дефицитным.

Благоприятное сочетание модифицирующих металлов Mo и Cu связано, по-видимому, с укреплением связи Me–H за счет введения Mo, образующего значительные количества оксидов Mo, и упрочнением связи катализатора с углеводородами за счет введения Cu.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что основной причиной преимущественного насыщения циклопентадиена в смеси с изопреном на скелетных никелевых катализаторах является значительное различие в адсорбционной способности компонентов. Отношения адсорбционных коэффициентов $B_{ц}/B_{и}$ зависят от природы модифицирующих добавок в Ni–Al-сплаве. При введении в данный сплав добавки Zn, Mo–Cu, Mo, Mo–Cr, Cr–Cu, Ti, Cr и Ta ($J = 25–29\%$ при $C = 50\%$) доминирующее превращение циклопентадиена усиливается, и при этом степень селективности процесса (S) возрастает от 0.50 до 0.57, отношение адсорбционных коэффициентов $B_{ц}/B_{и}$ изменяется от 2.3 до 3.1. В отличие от вышеперечисленных металлов, Sn и Bi оказывают противоположное действие ($S = 1.8$, $B_{ц}/B_{и} = 0.29–0.46$).

Наиболее селективными из скелетных никелевых катализаторов по циклопентадиену являются модифицированные катализаторы Cr, Mo–Cr, Mo, Ti и Mo–Cu.

Изменение селективности рассматривается нами как зависимость энергетического состояния водорода, адсорбированного на поверхности катализаторов, от природы модифицирующих добавок.

При гидрировании смеси циклопентадиена с изопреном на всех исследованных скелетных никелевых катализаторах повышенной реакционной способностью обладает циклический алкадиен ($C > J$). Модифицированный скелет-

ный никель позволяет регулировать конверсию изопрена J от 25 до 39% при $C = 50\%$, степень селективности S от 0.25 до 0.59, а отношение адсорбционных коэффициентов $B_{ц}/B_{и}$ изменяется при этом от 1.7 до 5.0. Наиболее благоприятное воздействие на избирательность оказывает введение Zn, Mo, Mo–Cr, Mo–Cu, Ti, Ta и Cr–Cu ($S = 0.54–0.57$; $B_{ц}/B_{и} = 2.3–3.1$).

На основании результатов исследования из группы оптимальных катализаторов в процессе гидрирования смеси циклопентадиен–изопрен по ряду качеств выделили Ni–Mo–Cu-катализатор: наряду с высокой активностью, сравнимой с наиболее активными Ni–Cu, Ni–Zn и Ni–Ag, он обладает высокой избирательностью по циклопентадиену. Кроме того, Ni–Mo–Cu-катализатор выгодно отличается от катализатора Ni–Zn простотой технологии приготовления исходного сплава, а в сравнении с Ag–Cu и Mo является менее дефицитным.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан в рамках проекта AP19677222 „Разработка новых активных и селективных катализаторов для процессов гидрирования диеновых и ацетиленовых углеводородов и их смесей“.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Каирбеков Жаксынтай, д.х.н., профессор, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0255-2330>

Есеналиева Маншук Зинуллаевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0817-2048>

Ахметов Тлеукен Зейникенович, д.т.н., профессор

Суймбаева Салтанат Маликовна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3990-4974>

Джелдыбаева Индира Мухаметкеримовна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1524-4046>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Касьянова Л.З., Даминев Р.Р., Каримов О.Х., Каримов Э.Х., Бакке Д.В., Черезов М.Ю. Никелевый катализатор гидрирования ненасыщенных углеводородов // Башкирский химический журнал. 2016. Т. 23. № 1. С. 30–33. EDN: VSPLXL.
2. Путилин Ф.Н., Шатохин А.Н., Гулиев Ф.Ф., Аксенов И.А., Кардашев С.В., Максимов А.Л., Караханов Э.А. Селективное гидрирование диеновых углеводородов на палладиевых катализаторах, синтезированных методом модифицированной лазерной абляции в электрических полях // Нефтехимия. 2015. Т. 55. № 5. С. 396–402. EDN: UDETYT.
<https://doi.org/10.7868/S0028242115030107>
3. 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.
4. Харьковская Е.М., Розанцева Л.Э., Фролов В.М. Селективное гидрирование диеновых углеводородов в олефины под действием моно- и биметаллических комплексов переходных металлов с олигоалленовыми лигандами // Нефтехимия. 2001. Т. 41. № 4. С. 287–292. EDN: VHYBIV.
5. Liang L.P., Chen X.R., Lan X.P. Preparation of cyclopentene by selective catalytic hydrogenation of cyclopentadiene. School of Chemical Engineering and Technology. Hebei University of Technology. Tianjin, China, 2012. 36 p.
6. Chunqing Liu, Yun Xu, Shijian Liao, Daorong Yu. Selective hydrogenation of cyclopentadiene in mono- and bimetallic catalytic hollow-fiber reactors // J. Mol. Catal. A. Chem. 2000. V. 157. Is. 1–2. P. 253–259.
[https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(00\)00068-6](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(00)00068-6)
7. Верецагина Н.В., Захарова Г.Б., Антонова Т.Н., Абрамов И.Г. Жидкофазное гидрирование циклоолефинов // Химия и химическая технология. 2013. Т. 56. № 12. С. 79–82.
8. Антонова Т.Н., Абрамов И.А., Фельдблюм В.Ш., Абрамов И.Г., Данилова А.С. Каталитическое гидрирование дициклопентадиена в дициклопентен в жидкой фазе // Нефтехимия. 2009. Т. 49. № 5. С. 386–388. EDN: KWIFBN
9. Стыценко В.Д., Мельников Д.П. Селективное гидрирование диеновых и ацетиленовых соединений на металлосодержащих катализаторах // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 5. С. 691–702. EDN: VVGEVB.
<https://doi.org/10.7868/S0044453716040300>
10. Караханов Э.А., Максимова А.Л., Аксенов И.А., Кузнецов В.С., Филиппова Т.Ю., Кардашев С.В., Волков Д.С. Мезопористые органические Pd-содержащие катализаторы селективного гидрирования сопряженных углеводородов // Известия РАН. Серия химическая. 2014. № 8. С. 1710–1716.
11. Voymans E.H. Pd- and Pt-nanoparticles as selective hydrogenation catalysts. Holland: Technische University of Eindhoven, 2015. 174 p.
12. Джелдыбаева И.М., Каирбеков Ж., Суймбаева С.М., Ермолдина Э.Т. Жидкофазное гидрирование циклопентадиена на модифицированных скелетных никелевых катализаторах // Химический журнал Казахстана. 2021. № 1 (73). С. 79–87. EDN: RETJES.
<https://doi.org/10.51580/2021-1/2710-1185.08>
13. Jeldybayeva I.M., Kairbekov Zh.K., Kishibayev K.O., Yermoldina E.T., Suimbayeva S.M. Catalytic activity and selectivity of Palladium and Nickel catalysts in hydrogenation reactions of nitro- and acetylene compounds // Chimica Techno Acta. 2022. V. 9. Is. 3. ID 20229306.
<https://doi.org/10.15826/chimtech.2022.9.3.06>
14. Emmett P.H. The measurement of the surface areas of finely divided or porous solids by low temperature adsorption isotheras. Advances in Colloid Science. New York, 1942. P. 1–36.
15. Маркабаева Ж.С. Получение бутандиола-1,4 и его применение в медицине: маг. дисс. Алматы, 2017. 82 с.
16. Захарова Н.В., Пантух Б.И., Нейфельд Э.И. Изучение кинетики процесса селективного гидрирования ацетиленовых углеводородов в изопрене. Разработка и усовершенствование технологии химических производств. Тез. докладов и сообщений к городской научно-техн. конф. Стерлитамак, 1969. С. 119–121.
17. Сасман А.Б. Структура и физико-химические свойства металлических катализаторов с высококоразвитой поверхностью // Каталитические реакции в жидкой фазе. Алма-Ата: Наука, 1980. С. 260–291.
18. Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. М.: МГУ, 1969. 52 с.
19. Савелов А.И. Исследование структуры и фазового состава никеля Ренея методом дифференциального термического анализа // Каталитические реакции в жидкой фазе. Материалы V Всес. конф. по кат. реакциям в жидкой фазе. Алма-Ата: Наука, 1978. Ч. 1. С. 54.
20. Хисаметдинов В.М., Сокольский Д.В., Бижанов Ф.Б., Омаров А.К., Онгарбаев С.О. Исследования

- ние зависимости структуры, твердости и каталитической активности Ni–Al- и Ni–Al–Nb-сплавов от технологии их приготовления // Изв. АН КазССР. Сер. хим. 1967. № 6. С. 18–26.
21. *Kairbekov Zh., Jeldybayeva I.M., Suimbayeva S.M., Sarieva Sh.* Hydrogenation of acetylene compounds on multicomponent Raney nickel (skeleton catalyst) // Chem. J. of Kazakhstan. 2020. V. 3 (71). P. 154–160.
22. *Kairbekov Zh.K., Suimbayeva S.M., Jeldybayeva I.M., Kairjanova K.* Investigation of the catalytic and isomerization activity of multi-component skeletal nickel catalysts in the hydrogenation of hexene-1 // News of the Academy of sciences of the Republic of Kazakhstan, Series chemistry and technology. 2021. V. 2 (446). P. 58–64.
<https://doi.org/10.32014/2021.2518-1491.27>