

ОБЗОРНЫЕ СТАТЬИ

УДК 547.53+547.59+544.4

DOI: 10.35211/1990-5297-2023-12-283-7-25

*В. М. Мохов¹, М. А. Лагутин¹, В. В. Шемет¹
П. Е. Антонова¹, Д. Н. Небыков¹, Н. А. Танкабекян²*

КАТАЛИЗ ГИДРИРОВАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ: ИСТОРИЯ И СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ. ЧАСТЬ 2. ГИДРИРОВАНИЕ ПОЛИЯДЕРНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ, АЗОТ- И КИСЛОРОДЗАМЕЩЕННЫХ АРЕНОВ

¹ Волгоградский государственный технический университет

² Волгоградский государственный медицинский университет

E-mail: lagutin.m-99@yandex.ru

Обзор посвящен процессам гидрирования, отличающихся по реакционной способности ароматических субстратов с применением различных по активности катализаторов. Мировой тенденцией в данной области является поиск более активных и селективных гетерогенных катализаторов процессов гидрирования ароматического кольца как для реализованных в промышленности процессов, так и в лабораторной практике. Представлен анализ литературных данных по гидрированию полиядерных ароматических углеводородов, фенола, анилина и их производных, а также аренов, замещенных функциональной группой. Рассмотрены различные типы катализаторов гидрирования ароматического кольца, закономерности протекания процесса в зависимости от строения субстрата и условий реакции, природы активной фазы и подложки катализатора*.

Ключевые слова: гидрирование аренов, катализ, наночастицы, фенол.

Гидрирование углеводородов с конденсированными ароматическими кольцами

Значительные усилия ученых были направлены на объяснение зависимостей гидрирования моноароматических соединений и оптимизацию этих процессов, в то время как изучением гидрирования мультиароматических систем занимаются довольно редко. Поскольку нафталин и его частично гидрированный продукт тетралин (1,2,3,4-тетрагидронафталин) являются простейшими представителями полиароматических углеводородов, их обычно выбирают в качестве репрезентативных моделей реакций гидрирования полициклических соединений в фракциях средних дистиллятов [2]. Гидрирование нафталина для получения тетралина может быть осуществлено в достаточно жестких условиях реакции (20–60 атм и 400 °С) с использованием сульфидно-никелевых или никель-молибденовых катализаторов в реакторе с неподвижным слоем [3]. Полное насыщение для производства декалина (декагидронафталина) гораздо слож-

нее. Сообщается, что гидрирование первого кольца нафталина происходит в 20–40 раз быстрее, чем гидрирование второго кольца [4] за счет обратимости реакции гидрирования и резонансной стабилизации ароматического кольца в тетралине [5].

Большинство кинетических исследований ди- и мультикольцевых ароматических соединений, описанных в литературе, связаны в основном с маршрутами реакций и вопросами реакционной способности, а не с количественными кинетическими моделями, которые описывают механизм адсорбции реагентов, промежуточных и конечных продуктов [6].

В работе [7] исследована реакция гидрирования нафталина, бифенила и 2-фенилнафталина на сульфидированном катализаторе $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при 325 °С и давлении 75 атм. Реакции протекали по наблюдаемому первому порядку по ароматическому реагенту. Полученные данные показывают, что скорость гидрирования нафталина в тетралин значительно (примерно в 21 раз) быстрее, чем гидрирование бензола.

Наличие фенильных заместителей в бензоле или нафталине не оказывает существенного влияния на реакционную способность при гидрировании этих ароматических углеводородов, в отличие от действия алкильных заместителей, ускоряющих гидрирование. Повышение реакционной способности в результате электродонорного влияния арильных заместителей, вероятно, компенсируется повышенными стерическими затруднениями адсорбции.

В работе [8] сообщается о первом обширном изучении кинетики гидрирования дифенила, катализируемой сульфидированным Co-Mo/Al₂O₃, и предложена следующая форма уравнения Ленгмюра – Хиншельвуда для скорости этой реакции:

$$r = \frac{K_{BP} K_{H_2}^3 \left[C_{BP} C_{H_2}^3 - \left(\frac{1}{K_E} \right) C_{CHV} \right]}{(1 + K_{BP} C_{BP} + K_{H_2S} C_{H_2S})^2 (1 + K_{H_2} C_{H_2})^2}$$

где $K(i)$ – константа равновесия адсорбции для соединений (i).

Это выражение скорости объясняет обратимость реакции и ее ингибирование H₂S и реагентами (H₂ и бифенил). При высоком парциальном давлении водорода реакция идет почти по первому порядку по водороду.

Было замечено, что в случае поликонденсированных ароматических углеводородов гидрирование первого кольца является наиболее предпочтительным с кинетической точки зре-

ния. Скорость гидрирования последующих колец имеет тенденцию к снижению, а гидрирование последнего кольца протекает со значительными трудностями по сравнению с начальными этапами реакции.

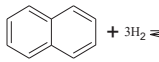
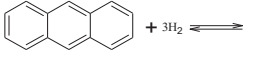
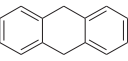
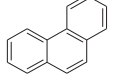
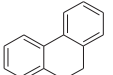
Относительные константы скорости гидрирования первого кольца из нескольких конденсированных ди- и триароматических соединений, таких как нафталин, антрацен и фенантрен, на различных сульфидных катализаторах представлены в табл. 1.

Сравнение резонансных энергий указывает на следующий порядок ароматичности: *бензол < нафталин < антрацен < фенантрен*.

Энергия парциального резонанса или ароматичность различных колец в конденсированных многокольцевых ароматических системах может быть разной. Низкий ароматический характер одного из колец в молекуле нафталина экспериментально подтвержден его способностью вступать в реакции присоединения по 1,2 положениям. Среднее кольцо антрацена более реакционноспособно, и в ряде случаев оно ведет себя точно так же, как двойная связь. В многокольцевых ароматических соединениях сначала гидрируется кольцо с наименьшей ароматичностью. Данные скорости, представленные в табл. 1, показывают следующий порядок реакционной способности для однокольцевого гидрирования: *антрацен > нафталин > фенантрен > бензол*.

Таблица 1

Относительные константы скоростей гидрирования полициклических аренов

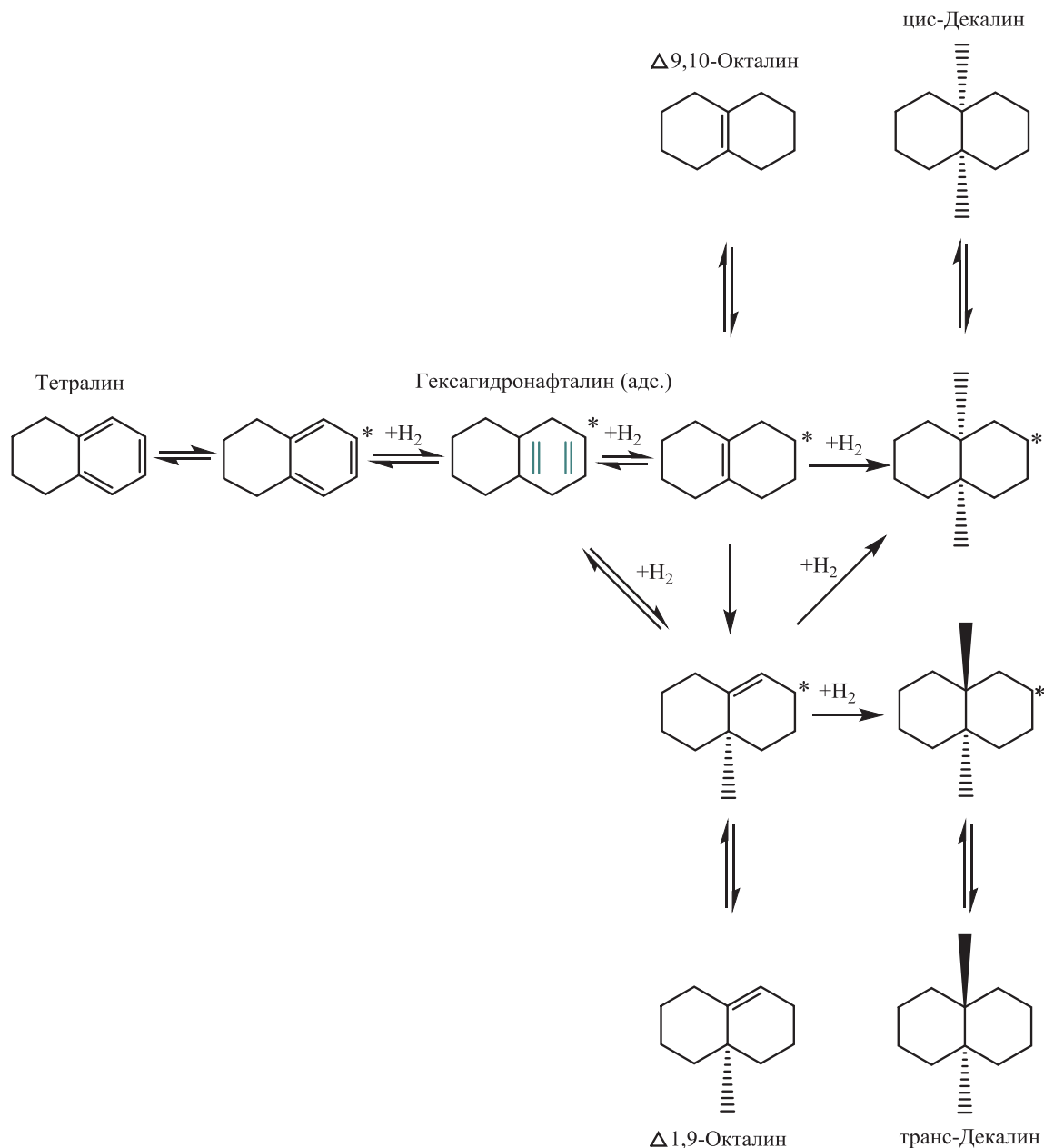
Реакция гидрирования	Относительная константа скорости				Полная резонансная энергия, ккал/моль	Резонансная энергия на кольцо, ккал/моль
	Ni-Mo/ Al ₂ O ₃	Ni-W/ Al ₂ O ₃	Co-Mo/ Al ₂ O ₃	WS ₂		
 + H ₂ ⇌ 	1	1	1	1	36–40	40
 + 3H ₂ ⇌ 	10	18	21	23	59–75	28
 + 3H ₂ ⇌ 	36	40	–	62	71–105	–
 + 3H ₂ ⇌ 	4	–	–	–	85–92	–

Традиционно гидрирование нафталина с получением изомеров декалина достигается путем глубокой гидроочистки, состоящей из двух стадий. Первый этап включает использование

сульфидированного CoMo, NiMo и NiW, нанесенных на глинозем; в то время как на второй стадии используется более активный катализатор гидрирования, такой как платина и палла-

дий. Полное гидрирование нафталина включает образование тетралина в виде промежуточной стадии реакции для получения *цис*- и *транс*-декалинов. Декалины производятся промышленно с чистотой 97 мас. % [9; 10]. Сообщается, что гидрирование нафталина проходит по реакции первого порядка, в то время как в других

источниках предлагается реакция нулевого порядка, в которой окталины (октагидронафталины) являются важными промежуточными соединениями в схеме реакции. Было предположено, что образование *цис*- или *транс*-декалина определяется исключительно структурой окталинов, как промежуточных продуктов [11; 12].



Гидрирование Δ9,10-окталина дает только *цис*-декалин, так как присоединение атомов водорода может происходить только с одной и той же стороны. Напротив, гидрирование Δ1,9-окталина, которое должно быть более быстрым, дает возможность получения как *цис*-, так и *транс*-декалина в зависимости от его

ориентации. *Цис*-декалин образуется, если гидрирование двойной связи происходит с той же стороны, что и атом водорода в положении 10, в то время как *транс*-декалин будет получаться, если атом водорода в положении 10 расположен с противоположной стороны. Двойная связь в Δ1,9-окталине не так стабильна, как

в $\Delta 9,10$ -окталине, и, следовательно, он может легко изомеризоваться в ходе реакции в $\Delta 9,10$ -окталин, который, в свою очередь, может образовывать *цис*-декалин [2].

В 2001 и 2002 годах Раутанен с сотрудниками провели всестороннее исследование кинетики жидкофазного гидрирования нафталина и тетралина совместно с механизмом дезактивации используемого в процессе катализатора [2]. Реакция привела к гидрированию нафталина и тетралина в декане с использованием коммерческого катализатора $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (16,7 мас. %) в трехфазном реакторе Робинсона – Махони (непрерывный реактор с мешалкой) при 80–160 °C и 20–40 атм. Кинетическая модель предлагает, что гидрирование происходило путем последовательных стадий реакции из нафталина и тетралина в *цис*- и *транс*-декалины через окталины в качестве промежуточных продуктов. Предполагалось три режима адсорбции (π -, π/σ - и σ -адсорбция), где первые два являются ассоциативными (активны в гидрировании), а третий является диссоциативным, что приводило к коксообразованию и дезактивации катализатора. Исследование показало, что гидрирование нафталина происходит на одном активном центре, а тетралин образует комплексы с поверхностью катализатора с несколькими активными центрами. Эти комплексы образуют интермедиаты окталина, которые определяют, какой из изомеров декалина будет образовываться. Поэтому было высказано предположение, что дезактивация катализатора снижает скорость гидрирования тетралина в большей степени, чем нафталина, поскольку для гидрирования тетралина требуется несколько близко расположенных свободных активных центров.

Кроме того, дезактивация запускает реакцию изменения селективности в отношении *цис*-декалина, а также усиливает обратную реакцию в сторону образования нафталина [2; 13]. Другое кинетическое исследование было выполнено в 2008 году в реакторе такого же типа в тех же условиях с разницей в температуре реакции и наличие сероводорода (H_2S). Жидкофазное гидрирование нафталина было проведено на коммерческом сульфидированном $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, содержащем 9,3 % мас. Mo и 2,5 мас. % Ni. Результаты этого исследования показали, что максимальная конверсия (89 %) достигается при 280 °C и 40 атм. Было показано, что тетралин являлся основным продуктом гидрирования, было получено лишь небольшое количество декалина. Более того, экспериментальные данные показали негативное влияние H_2S на конверсию нафталина. Резкое падение конверсии наблюдалось по мере увеличения парциального давления H_2S с 0 до 2 атм. Кинетический расчет был основан на уравнениях скорости Ленгмюра – Хиншельвуда, где две модели лучше всего описывали полученные экспериментальные данные. Стадия, определяющая скорость, в этих моделях была связана с третьим присоединением водорода в результате гомолитической или гетеролитической диссоциации водорода [14].

Дальнейшее исследование было проведено в 2006 г. для изучения гидрирования нафталина на $\text{NiO}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Несколько катализаторов с различным содержанием металлов были синтезированы золь-гель методом и исследованы в кварцевом реакторе непрерывного действия с неподвижным слоем катализатора при атмосферном давлении и 200 °C. В этих условиях максимальная достигаемая конверсия составила 88 % при использовании катализатора с содержанием никеля 67 мас. %, основным продуктом был тетралин, количество декалина незначительно (табл. 2). Кинетическая модель предполагает, что катализатор адсорбирует нафталин в два раза сильнее, чем тетралин, однако это не объясняет причину низкого выхода декалина, так как чистый тетралин также гидрировался на этом катализаторе, и небольшое количество декалина было получено. Исследование показало, что низкая конверсия тетралина в декалин была связана со слабой адсорбцией тетралина на активных центрах, а не сильной адсорбцией нафталина [15].

В течение ряда лет продолжалась разработка катализаторов для этого процесса, были проведены работы по улучшению конверсии и селективности реакции гидрирования в умеренных условиях. Несколько работ было посвящено изучению влияния различных металлов, носителей и методики получения катализаторов на реакции гидрирования нафталина и тетралина. Было обнаружено, что различия в способе получения катализатора сильно влияют на результат реакции [15; 16].

Таблица 2

**Распределение продуктов гидрирования нафталина
над катализатором Ni/SiO₂-Al₂O₃ с различным содержанием Ni**

Содержание Ni, масс %	Конверсия, %	Селективность по тетралину, %	Селективность по декалину, %
0	0,4	0,4	0
6,8	20	20	0
11	41	40,8	0,2
15	47	46,6	0,4
19	56	55	1
40	75	71	5
67	88	76	12

Авторами [17] было изучено влияние прокаливания катализатора на его активность. В работе указывается на вред от прокалки катализатора, представляющего собой никель, нанесенный на γ -Al₂O₃ перед восстановлением, за счет отрицательного влияния на восстанавливаемость и дисперсность металла. В результате было установлено, что предварительное восстановление при 700 °С позволяет получать декалин с выходом 65,9 % при конверсии нафталина в 100 %.

Изучено гидрирование нафталина на коммерческом катализаторе NiMo/HY. Готовый катализатор измельчали до частиц со средним диаметром 0,22 мм, обрабатывали, используя 3-х % (мас.) раствор CS₂, после загружали в реактор и повышали давление до 50 атм. Затем катализатор выдерживали в течение 2 ч. при температуре 230 °С и 3 ч. при температуре 370 °С. Установлено, что в диапазоне температур 280–330 °С нафталин реагирует с почти полной конверсией, а селективность по тетралину, который далее превращался в продукт полного гидрирования, постепенно понижалась с 80 до 25 % [18].

Наиболее часто исследовались либо катализаторы из благородных металлов, такие как платина и палладий, либо никелевые катализаторы. Показано, что полное гидрирование нафталина и тетралина для производства декалина можно осуществить только при высоком давлении водорода с использованием монометаллических и биметаллических катализаторов на основе благородных металлов. Селективность в отношении изомеров декалина зависит от типа благородного металла и носителя. Платина показала более высокую селективность в отношении декалина по сравнению с палладием при использовании того же носителя в тех же усло-

виях реакции. Тем не менее тип подложки может привести к преимущественному получению одного из изомеров декалина. Модификация носителя может изменить соотношение *транс*- и *цис*-изомеров, как это можно наблюдать в случае Pt и Pd на мордените. Увеличение отношения диоксида кремния к оксиду алюминия в морденитовой подложке увеличило отношение *транс*-/*цис*- с 0,6:1 до 2,3:1 для платины и с 1,8:1 до 4,6:1 для палладия.

Более того, некоторые носители могут усиливать побочные реакции, такие как дегидрирование и крекинг, как в случае мезопористого кремнезема, легированного цирконием (Zr-MSU) [19; 20]. При использовании никеля исследуемые катализаторы в целом требовали более высокого содержания металла, чем при использовании драгоценных металлов. Тем не менее никелевый катализатор с наименьшим содержанием металла (5 %), используемый при высоком отношении катализатора к реагенту в процессе гидрирования тетралина, показал реакционную способность, сравнимую с катализаторами из благородных металлов в тех же условиях реакции.

Исследование жидкофазного гидрирования нафталина в присутствии окиси углерода над металлами (Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Pt), нанесенными на оксид алюминия, было выполнено Миурой и сотрудниками [21]. Палладий показал самую высокую активность по гидрированию нафталина и отсутствие активности гидрированию CO даже при 200 °С. В работе [22] для изучения гидрирования нафталина был использован никель (50 мас. % Ni/SiO₂-Al₂O₃), процесс проводили в автоклаве, нафталин подавался в виде раствора в *n*-тридекане при 30–200 °С. Результаты показали, что скорость гидрирования нафталина увеличивается пропорционально

температуре как в чистом водороде, так и в смеси CO/H_2 , но для гидрирования нафталина в присутствии монооксида углерода для достижения той же скорости гидрирования температура требуется намного выше, чем при использовании чистого водорода. Например, скорость гидрирования нафталина в отсутствие CO при 40°C составляла $32,2 \text{ ммоль}/(\text{ч} \cdot \text{г}(\text{кат}))$, в то время как в присутствии CO требовалось нагревание до 135°C для достижения близкой скорости процесса. Основным продуктом гидрирования нафталина был тетралин, тогда как из CO образовывался метан, но гораздо медленнее.

Гидрирование нафталина с использованием биметаллических каталитических систем, модифицированных золотом, было изучено в работе [23]. Высокую активность катализаторов на основе Pt и Pd связывают с их способностью диссоциировать водород при более низких температурах по сравнению с обычными сульфидно-никелевыми или никель-молибденовыми катализаторами. Биметаллические катализаторы готовят традиционной мокрой пропиткой путем нанесения платины и палладия на подложки «аморфный кремнезем – оксид алюминия» (ASA) или многослойные углеродные нанотрубки, тогда как сплав золото/платина/палладий был приготовлен путем одновременного восстановления прекурсоров металлов этанолом в присутствии поли(N -винил-2-пирролидона).

Гидрирование нафталина проводилось в реакторе с неподвижным слоем катализатора непрерывного действия при давлении 20 атм и температуре $175\text{--}210^\circ\text{C}$. Самая высокая конверсия нафталина и самая низкая дезактивация наблюдались при использовании тройного катализатора AuPtPd/ASA . Основным продуктом гидрирования был тетралин, полученный с селективностью более 90 %. Авторы пришли к выводу, что повышенная активность и устойчивость к сере, наблюдаемые на данном катализаторе, связаны с его большей площадью металлической поверхности и эффектом «ансамбля» частиц сплавов $\text{Au}_{70}\text{Pd}_{30}$ и $\text{Au}_{42}\text{Pd}_{58}$, сформированные на ASA . Они предложили, что присутствие золота на поверхности приводило к ослаблению силы адсорбции ароматических соединений (например, нафталина/дибензотиофена), что приводило к более легкой десорбции продукта [23].

В работе [5] сообщается о изменении селективности гидрирования нафталина до тетрали-

на в ряду $\text{Pd} > \text{Pt} > \text{Rh} > \text{Ir} > \text{Ru}$. Расчеты адсорбции тетралина на поверхности $\text{Ir}(100)$, $\text{Pt}(100)$ и $\text{Pd}(100)$ методом функционала электронной плотности (DFT) [24] показали, что связь тетралина была только немного слабее бензола на $\sim 15 \text{ кДж/моль}$ для платины и иридия, но на 85 кДж/моль слабее связи бензола с палладием.

Разницу можно увидеть в сравнительном исследовании гидрирования тетралина на нанесенных катализаторах Ni , Pt и Pd [25]. Катализаторы были приготовлены с использованием обычных методов пропитки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с загрузкой 1,0 мас. % для Pt и Pd и 5,0 мас. % для Ni . Гидрирование тетралина в паровой фазе исследовали в реакторе непрерывного действия с неподвижным слоем катализатора, при давлении водорода 35,4 атм и 275°C . Самая высокая конверсия была достигнута с использованием $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\sim 65\%$), конверсия на никелевом катализаторе была на 10 % ниже, а на Pd – на 20 % ниже. Что касается *транс/цис*-селективности по декалину, соотношение постоянно увеличивалось с повышением конверсии тетралина на катализаторах Pt и Ni , в то время как на Pd осталось почти постоянным. Это изменение селективности связано с высокой изомеризирующей активностью Pt и Ni по сравнению с Pd , что подтверждено реакцией изомеризации декалина на этих трех металлах.

Биметаллический катализатор Pt/Ni (8,2 % Ni и 2,8 % Pt), нанесенный на активированный уголь, показал явное преимущество перед монометаллическими при гидрировании тетралина [26]. Катализатор был синтезирован гальваническим методом. Процесс гидрирования проводили в автоклаве из нержавеющей стали при давлении водорода 60 атм при 100°C , конверсия тетралина достигала 99,1 % при селективности по декалину 98,6 % за 0,5 часа. Распределение изомеров: *цис*-декалина получено 73,3 % по сравнению с 25,2 % *транс*-декалина. Для сравнения, только на монометаллическом Pt/C достигнута конверсия тетралина 88,9 % с селективностью по декалину 93,5 %, в то время как Ni/C дает конверсию менее 5 %. Однако главное преимущество заключалось в возможности рецикла биметаллического катализатора без потери активности. В течение шести последовательных циклов биметаллический $\text{Pt-Ni}/\text{C}$ потерял < 5 % своей активности, в то время как монометаллический Pt/C показал быстрое снижение активности с $\sim 50\%$ снижением конвер-

сии после шести пробегов. Постреакционный анализ показал, что Pt/C спекается с увеличением размера частиц платины с 18 нм до 28 нм, тогда как катализатор Pt–Ni/C не проявляет никакого спекания. Предполагаемой причиной такой выдающейся стабильности биметаллического катализатора было сильное взаимодействие электронодефицитной Pt как с Ni, так и с угольной подложкой, которая предотвращает выщелачивание и агломерацию платины.

Гидрирование кислородзамещенных ароматических соединений

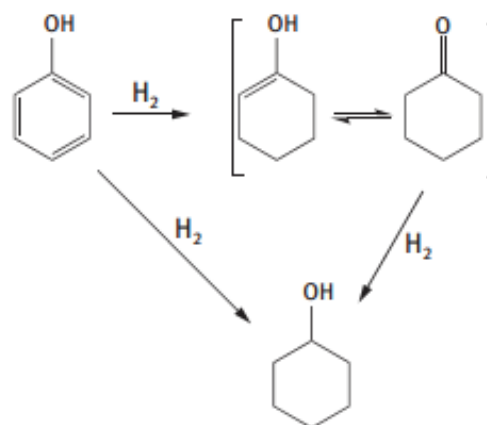
Фенол является простейшим кислородозамещенным ароматическим соединением, и результат гидрирования его зависит от типа катализатора и условий реакции. Каждый металл проявляет уникальные характеристики в отношении селективности продукта гидрирования. При гидрировании фенола палладий селективен по отношению к циклогексанону, платина селективна по отношению к циклогексану, тогда как никель, родий и рутений селективны по отношению к циклогексанолу. В промышленности гидрирование фенола обычно проводят над палладиевым или никелевым катализатором в жидкой или паровой фазе, причем большинство исследователей сосредоточили свою работу на достижении высокой селективности по циклогексанону или циклогексанолу, соответственно. Важность гидрирования фенольного кольца для получения циклогексанона и циклогексанола связана с ролью их в качестве промежуточных продуктов в синтезе нейлона 6 через капролактam и нейлона 6,6 через адипиновую кислоту. На это используется большая часть произведенного циклогексанона и циклогексанола, и только около 4 % используется как растворитель для красок и красителей, а также в качестве полупродукта в тонком химическом и фармацевтическом производстве и для получения пестицидов. Гидрирование фенола используется также в качестве метода борьбы с загрязнением природы фенольными отходами, образующихся из различных промышленных источников, включая нефтеперерабатывающие заводы.

Промышленное значение гидрирования фенола с получением циклогексанона привлекало к себе внимание на протяжении многих лет. Два основных промышленных маршрута, применяемые для получения циклогексанона, включают окисление циклогексана или гидрирование фенола [27]. Первый использует гомо-

генные катализаторы и требует высокой температуры и давления, с повышенным образованием нежелательных побочных продуктов реакции, что усложняет очистку и снижает выход желаемого продукта. В то время как последний представляет собой газофазный процесс с использованием гетерогенных катализаторов и становится предпочтительным способом получения циклогексанона.

Гидрирование фенола может осуществляться поэтапным процессом, при котором сначала он подвергается гидрированию с получением циклогексанола, а затем последующее дегидрирование с получением желаемого циклогексанона; или как одностадийный селективный процесс для получения циклогексанона. Одностадийный метод предпочтительнее, так как он позволяет избежать эндотермической реакции дегидрирования и выгоден с точки зрения эффективности. Гидрирование в газовой фазе до циклогексанона обычно происходит при температуре около 150–170 °C над катализатором палладий/цеолит или палладий/оксид алюминия в реакторах непрерывного действия при чуть повышенном давлении, а жидкофазное гидрирование протекает при ~170 °C при ~13 атм с использованием катализатора Pd/C. Обе системы дают выход выше 90 %. Прямое гидрирование до циклогексанола, напротив, обычно проводят в паровой фазе на никелевом катализаторе при 120–200 °C при ~20 атм. Сообщается, что и палладий, и никель модифицируют основанием для снижения кислотности носителя и уменьшения коксообразования.

Стандартное изменение свободной энергии Гиббса отрицательно для каждой стадии гидрирования – фенола в циклогексанон: $\Delta G = -145$ кДж/моль, фенола в циклогексанол: $\Delta G = -211$ кДж/моль, оба процесса являются термодинамически разрешенными.



Как видно из схемы реакции, может оказаться сложно достичь высокой селективности по промежуточному соединению – циклогексанону, так как он может легко гидрироваться до циклогексанола. И действительно, достижение высокой (> 95 %) селективности по циклогексанону по-прежнему остается сложной задачей.

И металл, и носитель влияют на селективность образования циклогексанола [28]. Гидрирование фенола в паровой фазе изучалось на палладиевых и платиновых катализаторах [29]. Показано, что выход циклогексанола обычно увеличивается с повышением температуры, а также что фенол может быть непосредственно преобразован в циклогексанол, не проходя через циклогексанон. Таутомерия циклогексен-1-ола в циклогексанон легко протекает благодаря большей стабильности циклогексанола. Повышенный выход циклогексанола и соответствующее уменьшение соотношения циклогексанон/циклогексанол имеет место с повышением давления водорода, так как увеличивается адсорбция и доступность водорода.

При повышенном давлении водорода в результате гидрогенолиза фенола образуется также бензол. При сравнении катализа палладия и платины было обнаружено, что платина более активна в отношении гидрогенолиза фенола, в то время как палладий проявляет большую селективность в отношении циклогексанола.

Было высказано предположение, что данное поведение наблюдается из-за сильных взаимодействий металл – подложка, поскольку перенос заряда уменьшается в следующем порядке $Pt > Pd > Rh > Ru$, что и определяет степень активации молекул на поверхности. Однако известно, что палладий обладает низкой активностью в отношении гидрирования кетонов; таким образом, можно ожидать, что он может обладать высокой активностью при гидрировании фенола, но низкой активностью по гидрированию циклогексанола. Например, активность при гидрировании ацетона падает в ряду: $Pt > Ni > Fe > W > Pd > Au$, то есть палладий гораздо менее активен, чем платина или никель [30] для восстановления карбонильной группы.

Природа подложки также имеет большое значение. Было высказано предположение, что при использовании основного MgO существует способ неплюской адсорбции фенола через гидроксильную группу, в отличие от компланарного расположения на кислом носителе Al_2O_3 . Это должно способствовать ступенчатому при-

соединению водорода и достижению высокой селективности по циклогексанону [28].

Исследован эффект добавления основного компонента в рецептуру катализатора [31]. Как правило, добавление оснований должно нейтрализовать кислотные центры в подложках, так как их присутствие может привести к углеродистым отложениям/закоксовыванию и деактивации катализатора.

Однако в этом случае добавление CaO не было связано исключительно с минимизацией дезактивации за счет нейтрализации кислотных центров, но также с увеличением TOF за счет изменения электронного характера палладия. Такое поведение было изучено и для других реакций гидрирования [32; 33]. Считается, что селективность в отношении циклогексанола зависит от достижения правильного режима адсорбции фенола. Если фенол адсорбируется через гидроксигруппу, то предпочтительно образуется циклогексанон, но если он адсорбируется копланарно, то преимущественно получается циклогексанол. В этом исследовании реакция гидрирования оказалась нечувствительной к структуре металлических частиц, но более позднее исследование гидрирования фенола на серии катализаторов Pd/C [34] показало, что морфология частиц палладия, открытая кристаллографическая ориентация и электронный характер – все это влияло на избирательность и активность.

В дальнейших работах по газофазному гидрированию фенола на нанесенном никелевом катализаторе выдвинуто предположение, что реакция протекает ступенчато с образованием циклогексанола в качестве частично гидрированного продукта и циклогексанола в качестве полностью гидрированного продукта. Гидрогенолиз циклогексанола может привести к получению циклогексана, однако наблюдались только его следовые количества. Установлено, что используемая температура оказывает значительное влияние как на активность катализатора, так и на селективность – конверсия фенола уменьшалась с повышением температуры [35].

В 2009 г. было показано, что катализаторы палладий – кислота Льюиса обеспечивают высокую конверсию и высокий выход [36]. Так, катализатор Pd/C в сочетании с $AlCl_3$ приводил к конверсии фенола > 99,9 % и селективности по циклогексанону > 99,9 % даже при 50 °C. Другие палладиевые катализаторы на носителе (Al_2O_3 , NaY) также были протестированы

с различными кислотами Льюиса (SnCl_2 , InCl_2 и ZnCl_2) [37]. Предлагаемый механизм реакции рассматривает кислоту Льюиса, как стабилизатор кетонов и ингибитор дальнейшего гидрирования.

Кинетику гидрирования фенола изучали на палладиевом катализаторе в паровой фазе [28]. Обнаружена прямая связь между скоростью и парциальным давлением реагентов: при 200 °C порядок реакции по фенолу был отрицательным и положительным по водороду. Отрицательный порядок по субстрату указывает на его сильную адсорбцию на поверхности катализатора; однако при повышении температуры порядок по фенолу возрастал, что свидетельствовало об ослаблении силы адсорбции. Предложен механизм реакции, при котором сильно адсорбированный фенол ступенчато реагирует с диссоциативно-адсорбированным водородом с образованием циклогексанона. Считалось, что стадией, контролирующей скорость, является поверхностная реакция между прочно связанным фенолом и слабо адсорбированным атомом водорода. Энергия активации превращения фенола в циклогексанон, как было установлено многими исследователями, находится в диапазоне 30–68 кДж/моль.

В работе [38] авторами было проведено каталитическое гидрирование фенола в газовой фазе в реакторе вытеснения при температуре 210 °C и атмосферном давлении. При проведении процесса был использован катализатор на основе наночастиц палладия, иммобилизованных на поверхности оксида алюминия. Данный катализатор получали термолизом в восстановительной среде прекурсора, приготовленного посредством пропитки носителя раствором соответствующей соли. В ходе работы авторами было установлено, что использование катализатора на основе наночастиц палладия позволяет проводить процесс гидрирования фенола с селективностью по циклогексанону 90 % при конверсии фенола 45 %.

Исследование жидкофазного процесса гидрирования фенола в присутствии наночастиц палладия, иммобилизованных на поверхности различных носителей, описано в работе [39]. Авторы использовали пористый углерод- TiO_2 в качестве подложки. Это позволило получать циклогексанон с селективностью 98 % и конверсией фенола 98 % при 80 °C и атмосферном давлении. Авторами [40] были проведены исследования процесса жидкофазного гидрирова-

ния фенола палладием при использовании в качестве подложки смеси оксида алюминия и оксидов лантаноидов. Данные исследования показали, что наилучшим сочетанием для подложки является оксид алюминия / оксид лантана и оксид церия в мольном соотношении 9:1:1 соответственно. Катализатор, приготовленный с использованием этой подложки, позволяет проводить процесс гидрирования фенола при температуре 80 °C и давлении 3 атм с конверсией фенола до 96,3 % и селективностью по циклогексанону до 99,8 %. В другой работе [41] было проведено исследование жидкофазного процесса гидрирования фенола в присутствии наночастиц палладия, иммобилизованных на поверхности бемита. Было установлено, что использование бемита в качестве подложки позволяет проводить процесс гидрирования фенола при температуре 80 °C и давлении 5 атм с конверсией исходного субстрата до 98 % и селективности по циклогексанону до 98 %.

Исследование гидрирования фенола на родиевом катализаторе [42] выявило склонность к катализу реакции гидрогенолиза. Реакцию изучали в реакторе периодического действия при низкой температуре <70 °C и избыточном давлении водорода 2–5 атм. Основным продуктом на ранней стадии реакции был циклогексанон, хотя в итоге был получен циклогексанол. Также его гидрогенолизом был получен циклогексан с 20 %-ным выходом. Кинетический анализ выявил нулевой порядок по фенолу, первый порядок по водороду и энергию активации 27 ± 5 кДж/моль. Аналогичное исследование [43] позволило установить, что при проведении процесса гидрирования фенола на родиевом катализаторе при 80 °C и избыточном давлении 40 атм. продуктом реакции является только циклогексанон.

Так же проводились исследования газофазного процесса гидрирования фенола в присутствии родиевых катализаторов. Авторами [44] было установлено, что использование в качестве катализатора наночастиц родия, иммобилизованных на поверхности SBA-15 и SBA-16, позволяет проводить процесс гидрирования фенола при атмосферном давлении и температуре 180 °C с конверсией исходного субстрата около 80 % и селективностью по циклогексанону около 60 %.

Исследование газофазного процесса гидрирования фенола так же проводилось в присутствии палладиевых нанокатализаторов. Так, ав-

торами работы [45] описано проведение гидрирования фенола в присутствии нанесенных на поверхность активированного углерода наноразмерных частиц палладия. Процесс проводился при температуре 180 °С и атмосферном давлении. Использование данного катализатора позволило проводить реакцию с конверсией фенола в данных условиях 50 % и селективностью по циклогексанону 100 %.

Наночастицы рутения являются селективным катализатором гидрирования фенола в циклогексанол в жидкой фазе. При 5 атм и 40 °С выход продукта составлял 90–95 % при селективности 96–99 %. Данный катализатор позволяет селективно гидрировать также анизол и его производные без протекания побочных процессов деоксигенирования и деалкилирования (10 атм, 60 °С, 24 ч) [46]. Данные результаты подтверждаются другими исследованиями [47], в которых наночастицы рутения, нанесенные на модифицированный SBA-15, проявляют активность в катализе гидрирования фенола, двухатомных фенолов и гваякола при 20 атм и 80–100 °С (4–6 ч) с образованием циклогексанола и его соответствующих производных. Процесс также не сопровождался побочным деалкилированием и деоксигенированием.

В работе [48] описывается проведение процесса гидрирования фенола в водной среде в присутствии наночастиц рутения, нанесенных на поверхность оксида алюминия. Согласно представленным результатам исследований, использование описываемого катализатора позволяет проводить процесс гидрирования фенола при температуре 80 °С и давлении 20 атм с конверсией исходного субстрата до 82 % и селективностью по циклогексанону до 67 %.

Гидрирование азотзамещенных ароматических соединений

Простейшим азотзамещенным ароматическим соединением является анилин. Большая часть произведенного анилина используется в производстве полиуретанов, но ежегодно производится также около 7000 т циклогексиламина путем гидрирования анилина.

Большинство металлов 9-й и 10-й групп катализируют гидрирование, но коммерчески предпочтительны катализаторы на основе никеля и кобальта. В типичном процессе используется суспензированный в жидкой фазе катализатор Co/SiO₂, в том числе модифицированный оксидами марганца или кальция, при ~230 °С и ~50 атм. Основная проблема заключается в селективности, так как в качестве по-

бочного продукта также может образовываться дициклогексиламин.

Гидрирование до циклогексиламина было проведено Винасом [49] в 1940 г. В статье рассматривается выбор катализатора с целью оптимизации селективности по отношению к циклогексиламину. Многочисленные катализаторы, включая никель на кизельгуре, никеле Ренея, кобальте Ренея, чистом кобальте и техническом оксиде кобальта, испытывались при температурах от 200 °С до 285 °С.

Наилучшая селективность (>70 % по циклическому гидрированному продукту) наблюдалась при использовании в качестве катализатора оксида кобальта, активированного порошкообразным оксидом кальция, который мало отличается от типичного промышленного катализатора, используемого в настоящее время.

Дальнейшую работу в 1964 г. провел Гринфилд [50], где указал, что кобальт с успехом применим, но при высоких температурах. Поэтому автор решил сосредоточить свою работу на использовании благородных металлов, поскольку они хорошо активируют водород в более мягких условиях. Изучено использование родия, рутения, платины и палладия для гидрирования анилина. Действительно, рутений и родий были активны в данной реакции при гораздо более низких температурах (120–140 °С), чем в случае кобальта и никеля. Однако было обнаружено, что палладий и платина быстро отравляются продуктом реакции – циклогексиламином. Было обнаружено, что рутений является лучшим металлом для гидрирования анилина до циклогексиламина.

Помимо циклогексиламина, при гидрировании анилина образуется множество различных продуктов, включая дициклогексиламин, N-фенилциклогексиламин, дифениламин, аммиак, бензол, циклогексан, циклогексанол и циклогексанон (последние два образуются при гидролизе промежуточных продуктов при наличии следов воды).

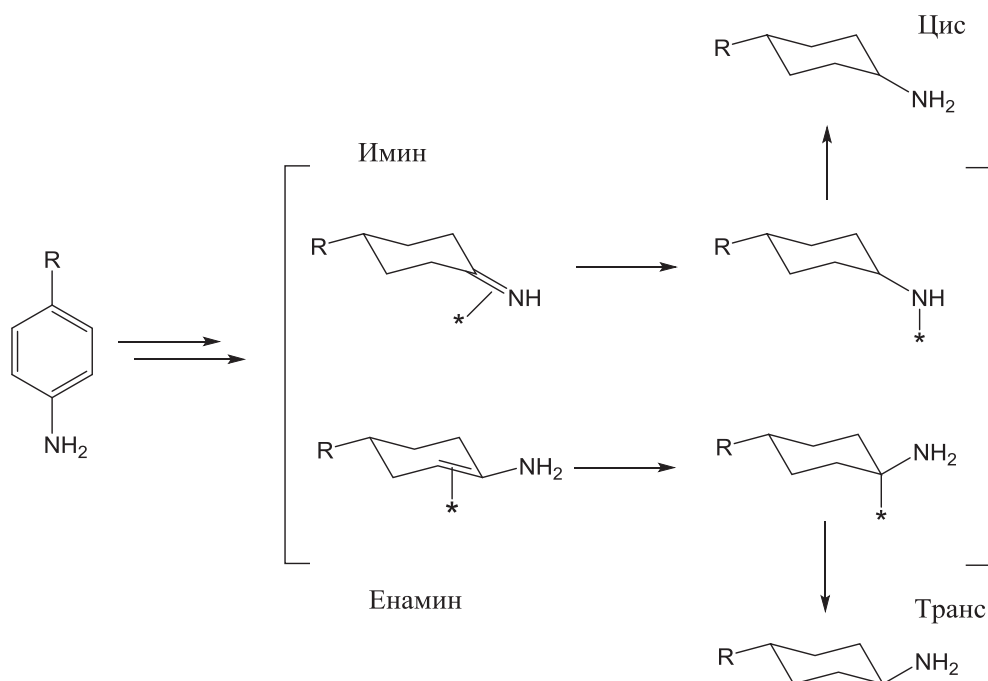
Считается, что механизм гидрирования анилина до циклогексиламина протекает через ступенчатый процесс с образованием енаминовых и иминных промежуточных соединений. Общая селективность продукта сильно зависит от выбора катализатора и условий реакции. В статье [51] изучалось гидрирование анилина над никелем и кобальтом, нанесенными на оксид алюминия в паровой фазе при температурах ~200 °С. Основным продуктом реакции на обоих металлах являлся N-фенилциклогексиламин, присутствовали также дициклогексила-

мин и циклогексиламин. Для сравнения, при использовании родия для гидрирования анилина в паровой фазе [52] при 200 °С, основными продуктами являются циклогексиламин и дициклогексиламин. N-фенилциклогексиламин и циклогексан были получены в незначительных количествах, и было высказано предположение, что циклогексан образовался путем получения и последующего гидрирования бензола. Полученные данные также выявили обратную зависимость размера частиц для гидрирования анилина, где TOF увеличивается с размером частиц. Эффект обратного влияния уменьшения размера частиц также наблюдался для гидрирования анилина на катализаторе Rh/Al₂O₃ [53]. Жидкофазный периодический процесс дал оптимальный выход циклогексиламина 79 %, описывается кинетикой нулевого порядка как по анилину, так и по водороду, с энергией активации 50 ± 5 кДж/моль.

Гидрирование анилина на катализаторах Pt, Pd и Rh исследовали с применением сверхкритического диоксида углерода в качестве растворителя [54]. Очень хорошая активность и избирательность по циклогексиламину получена на катализаторе 5%Rh/Al₂O₃ при 80 °С при давлении CO₂ 80 атм и давлении водорода 40 атм. В этих условиях были получены значения 96 % для активности и 93 % для селективности. Найдено, что карбаминовая кислота, образующаяся в результате реакции между циклогексиламином и диоксидом углерода, при низких температурах (<60 °С) осаждалась на

каталитических центрах катализатора и снижала его активность.

Гидрирование алкиланилинов изучено лишь ограниченно. Однако в серии статей [55; 56] изучено гидрирование *n*-толуидина (4-метиланилина) и 4-*tert*-бутиланилина на катализаторах Rh/SiO₂ в жидкой фазе как в реакторах с мешалкой, так и в реакторах с орошаемым слоем. Они обнаружили, что реакция продемонстрировала обратный эффект размера частиц, и было предположено, что плоская поверхность этого катализатора также активна при гидрировании ароматического кольца. Основными продуктами при гидрировании были *цис*- и *транс*-4-метилциклогексиламин и *цис*- и *транс*-4-*tert*-бутилциклогексиламин соответственно. Предполагаемый механизм этой реакции заключался в образовании промежуточных соединений типа енамин/имин, находящиеся в таутомерном равновесии, который соответствовал предложенному механизму гидрирования анилина до циклогексиламина. Авторы показали, что можно изменить соотношение *цис/транс*-изомеров алкилциклогексиламинов при использовании растворителей с различной константой диэлектрической проницаемости. Было высказано предположение, что более полярные растворители, такие как метанол, изменяют таутомерное равновесие между промежуточными соединениями имина и енамина, происходит стабилизация более полярных видов имина и, таким образом, увеличивается выход *цис*-4-алкилциклогексиламина по сравнению с термодинамически более выгодным *транс*-изомером.



Кинетический анализ выявил нулевой порядок по алкиланилину и первый порядок по водороду с энергиями активации 62 ± 4 кДж/моль для *транс*-изомера и 51 ± 6 кДж/моль для *цис*-изомера. Отравление катализатора продуктами было также подтверждено и для этих систем. Получение алифатического амина с гораздо более низким рКа привело к сильной адсорбции, достаточной для ингибирования гидрирования ароматических аминов.

Гидрирование аренов с электроноакцепторными заместителями

Введение электроноакцепторных групп (карбоксильной, алкоксикарбоксильной и другими) понижает электронную плотность бензольного кольца и понижает способность к образованию комплексов с атомами металла на поверхности катализатора. Следствием этого является меньшая склонность данных субстратов к гидрированию, что требует более жестких условий реакции. Как правило, процесс гидрирования бензойной кислоты и ее производных проводят в периодических условиях, в жидкой фазе при высоком давлении. В качестве катализаторов применяются никель, палладий, платина, рутений и родий. Использование благородных металлов позволяет проводить гидрирование при меньших давлениях и температурах.

Например, для хемоселективного гидрирования бензойной кислоты применяются катализаторы, изготовленные из аморфных сплавов Ni-B, легированных металлом. Показано, что нелегированный Ni-B проявил меньшую активность (конверсия 7,8 %), вероятно, из-за устойчивости электронодефицитных ароматических субстратов к гидрированию без использования благородного металла. Все катализаторы из аморфных сплавов Ni-B, легированные металлами, показали более высокую активность, чем нелегированные. Отмечено, что катализатор Ni-Zr-B показал лучший выход (58,8 %), превосходящий выход продукта на никеле Ренея (57,0 %), но его конверсия (64,9 %) все же была ниже желаемой. Процесс проводили в автоклаве при температуре 150 °C и давлении 40 атм в течении 4 часов [57].

Наночастицы различных переходных металлов (Ru, Rh, Pd, Ir и Pt) исследовались в качестве катализаторов гидрирования бензойной кислоты до циклогексанкарбоновой кислоты при отсутствии растворителя. Родий оказался наиболее эффективным катализатором по срав-

нению с другими. Он показал выход от умеренного до высокого (96 %) при гидрировании замещенной бензойной кислоты и замещенных хинолинов, его рециркулировали четыре раза с незначительной потерей каталитической активности [58].

В работах [55; 57] и [47; 59] продемонстрировано, что высокополярный растворитель, такой как вода, играет решающую роль в селективном гидрировании ароматического кольца в бензойной кислоте. Авторы считают, что вода способствует адсорбции ароматического кольца на поверхности катализатора и предотвращает нежелательную адсорбцию карбоксильной группы. Вопреки этим сообщениям, катализатор Rh-PVP показал высокий выход (96 %) циклогексанкарбоновой кислоты в отсутствие растворителя [58].

Сообщается, что катализатор Pt/TiO₂ очень эффективен для гидрирования бензойной кислоты, с высоким TOF 4490 ч⁻¹ при 80 °C и 50 атм H₂. Катализаторы Pt/TiO₂ с электронодефицитными и электроно-обогащенными центрами Pt получают путем изменения направления переноса электронов между Pt и TiO₂. Электронодефицитные Pt-центры взаимодействуют с бензойной кислотой сильнее, чем электроно-обогащенные Pt-центры, помогая диссоциированному протону карбоксильной группы участвовать в гидрировании бензойной кислоты, повышая тем самым его активность. Широкий спектр использованных субстратов, включая ди- и трехосновные кислоты демонстрирует высокую эффективность Pt/TiO₂ для гидрирования производных бензойной кислоты. Селективность и выход продуктов превышают 99 % [60].

Высокие выходы циклогексанкарбоновых кислот были получены при прямом гидрировании ароматических карбоновых кислот на различных Ni/углеродных катализаторах, имеющих различные свойства поверхности. Реакции гидрирования проводили в реакторе периодического действия под давлением, в газожидкостной фазе при 200 °C. Высокая селективность (100 %) циклогексанкарбоновых кислот при конверсии бензойной кислоты 86,2 мол. % была достигнута на никелевом катализаторе, нанесенном на активированном микроволнами биоугле. Увеличение содержания никеля, высокая дисперсия его частиц, соответствующая мощность микроволнового нагрева и сильное взаимодействие частиц никеля с углеродом положительно влияют на реакцию.

Также катализатор 10%Ni/CSC-b показал хорошую активность в гидрировании производных бензойной кислоты. Бензойные кислоты с электронодонорной группой в кольце (*m*-метилбензойная кислота и *n*-метилбензойная кислота) дают несколько более низкие конверсии (72,8 и 71,3 мол. %) по сравнению с бензойной кислотой. На примере антраиловой кислоты получена относительно низкая конверсия (52,3 мол. %). Гидрирование фенилуксусной кислоты достигает конверсии 55,3 мол. % за 8 ч. Кроме того, конверсия метилбензоата 38,6 мол. % достигается на 10%Ni/CSC-b за 8 ч [61].

Исследовано гидрирование бензойной кислоты в циклогексанкарбоновую кислоту на нанесенных на древесный уголь переходных металлах, таких как Pd/C, Rh/C, Ru/C и Pt/C в сверхкритической среде CO₂ при температуре реакции 50 °C. В использованных условиях реакции бензойная кислота почти полностью превращалась в циклогексанкарбоновую кислоту со 100 %-ной селективностью. Порядок активности этих катализаторов на основе переходных металлов следующий: Rh/C > Ru/C > Pt/C > Pd/C. Условия реакции: давление H₂ 40 атм; давление CO₂ 100 атм; реагент 8,2 ммоль; время реакции 6 часов [62].

В работе [63] в качестве носителя для палладия был использован углерод, легированный азотом (CN). Он был получен гидротермальным методом с использованием гидрохлорида глюкозамина в качестве предшественника углерода и азота с последующей термообработкой после синтеза. Pd/CN проявлял в 9 раз более высокую активность по сравнению с техническим Pd/C при гидрировании бензойной кислоты в циклогексанкарбоновую кислоту. Условия реакции: субстрат 0,5 ммоль, Pd/CN 50 мг, Pd (4,7 мол. % к субстрату), вода 25 мл, 85 °C, 24 ч.

Также исследовано влияние растворителя и заместителя в ароматическом ядре. Гидрирование *n*-хлорбензойной кислоты и *n*-бромбензойной кислоты показало конверсию 100 %. Для гидрирования *n*-метоксибензойной кислоты и *n*-метилбензойной кислоты конверсии составляли 49 % и 67 %, что было намного ниже, чем у незамещенной бензойной кислоты. Гидрирование *n*-гидроксибензойной кислоты дало конверсию 100 %, возможно, из-за наличия водородной связи между гидроксильной группой и водой-растворителем, что считается положительным для реакции гидрирования.

Pd/CN также показал хорошую активность при гидрировании бензамида, этилбензоата и др. Была получена конверсия 82 % для фенилуксусной кислоты, 78 % для бензамида и 45 % для этилбензоата. Для диметилфталата и диоктилфталата, которые являются двумя распространенными пластификаторами, при давлении H₂ 10 атм в этаноле при 85 °C конверсия составила 90 % и 80 % соответственно.

Гидрирование бензойной кислоты проводили также с использованием другого рутениевого катализатора при 220 °C и давлении водорода 70 атм. Для гидрирования использовали бинарный растворитель, состоящий из 1,4-диоксана и воды. Состав диоксан-вода в соотношении 1:1 при гидрировании бензойной кислоты обеспечивал 100 %-ную конверсию с использованием 5 % катализатора Ru/C и селективность 86 % по циклогексанкарбоновой кислоте. Аналогичная зависимость наблюдалась для таких катализаторов, как 5%Ru/C, 1%Ru-6%Re/C, 5%Ru/Al₂O₃ и 5%Ru/TiO₂. Бинарный растворитель также уменьшает количество продуктов гидрогенолиза, таких как толуол и метилциклогексан [64].

Фталатные пластификаторы широко используются в промышленности для повышения гибкости и долговечности пластмассовых изделий, особенно поливинилхлорида (ПВХ). Однако диалкилфталаты из-за своей высокой токсичности пытаются заменить более безопасными соединениями, способными выполнять роль пластификаторов при получении полимерных материалов. Одним из вариантов снижения токсичности фталатов является их гидрирование в эфиры 1,2-циклогександикарбоновой кислоты. Для проведения их гидрирования разработан ряд катализаторов, в основном на основе благородных металлов, что определяет их высокую стоимость. Из-за стабильности ароматических колец эфиров фталевых кислот и жестких условий реакции, изготовление катализаторов из неблагородных металлов с высокой активностью и стабильностью по-прежнему является сложной задачей. В частности, в работе [65] описано гидрирование диоктилфталата с целью синтеза 1,2-диоктилциклогександикарбоксилата, как экологически безопасного пластификатора. Использован биметаллический катализатор Ni_{2,5}Cu_{0,5}Al₁ с использованием гидротальцита Ni-Cu в качестве предшественника. Результаты показывают, что конверсия диоктилфталата и селективность по цик-

логександикарбоксилату могут достигать 99 % (время реакции – 3ч, 150 °С, давление 50 атм). Предлагаемый биметаллический катализатор обладает превосходной стабильностью в жестких условиях реакции, может быть рециклирован до 9 раз без изменения конверсии и селективности.

В другой работе [66] изучалось гидрирование диметилфталата на биметаллических наночастицах родий–никель, нанесенных на алюминированный диоксид кремния (RhNi/Al-SBA-15). Равномерное нанесение металлов на алюмосиликатную подложку помогло создать однородную структуру RhNi на Al-SBA-15. Введение Ni помогло сократить использование дорогостоящего Rh и увеличить количество активных центров металла за счет уменьшения размера биметаллических наночастиц. Алюминированный SBA-15 не только выступал в качестве подложки для биметаллического катализатора RhNi, но также повысил эффективность реакции за счет введения кислотных центров Бренстеда и Льюиса. Гидрирование с использованием данного катализатора протекало за 2 часа с выходом 84,4 % (*цис*- : *транс*- = 97,5:2,5) при 80 °С и 70 атм. H₂.

Сообщается о применении биметаллического катализатора Ru/Ni/Ni(Al)O_x, восстановлением предшественника (двойного гидроксида со слоями NiAlRu) в атмосфере водорода, для гидрирования диметилтерефталата до диметилциклогексан-1,4-дикарбоксилата [67]. Образец катализатора показал высокую каталитическую активность со степенью превращения диметилтерефталата 99,3 % и селективностью 93,2 %, процесс проводили при 50 атм и 90 °С.

Гидрирование фталатов осуществлено и на биметаллических катализаторах RuPt/C. На поверхности катализатора образовывались хорошо диспергированные биметаллические наночастицы RuPt (сплав) [68].

Было обнаружено, что Ru может отдавать электроны Pt на наночастицах данного сплава, что приводит к образованию электронодефицитного Ru, который значительно увеличивает скорость гидрирования диоктилфталата и улучшает селективность образования диоктилциклогексан-1,2-дикарбоксилата за счет ускорения гидрирования промежуточных продуктов. Биметаллический катализатор RuPt показал отличную стабильность и универсальность в гидрировании фталатов.

Наночастицы различных переходных металлов, приготовленные методом восстановления

спиртом с помощью микроволновой печи, исследовали на гидрирование бензойной кислоты до циклогексанкарбоновой кислоты в условиях отсутствия растворителя. Родий оказался наиболее эффективным катализатором по сравнению с другими металлическими катализаторами. Катализатор показал выход от умеренного до высокого при гидрировании замещенной бензойной кислоты и замещенных хинолинов. Катализатор Rh-ПВП рециркулировали четыре раза с незначительной потерей каталитической активности.

Заключение

Из вышеприведенного обзора можно сделать некоторые общие выводы относительно гидрирования ароматического кольца. Реакция гидрирования бензола однозначно продемонстрировала чувствительность к структуре (и размеру) металлического кристаллита. Литературные данные свидетельствуют, что гидрирование ароматического кольца (как бензола, так и фенола, анилина или алкиланилинов), демонстрирует противоположную зависимость каталитической активности от размера частиц металла на подложке.

Изотопные исследования бензола выявили отсутствие КИЭ [69]. В более общем плане замена водорода на дейтерий в основном обнаруживает обратный КИЭ для гидрирования кольца. Эти исследования свидетельствуют, что водород вряд ли непосредственно участвует на лимитирующей стадии процесса. Действительно, более вероятным этапом, определяющим скорость, является превращение sp^2 -гибридизованного углерода в sp^3 -гибридизованный углерод. Это согласуется с тем, что процесс гидрирования аренов лимитируется потерей ароматических свойств.

Для гидрирования замещенных ароматических соединений замещающая группа играет большую роль в адсорбции. Значительное влияние на адсорбцию фенола оказывает гидроксильная группа, в настоящее время определено, что даже метильные группы в толуоле и ксилолах взаимодействуют с поверхностью. Становится также ясно, что в условиях конкурентной гидрогенизации возможны отличия в протекании реакции для смесей разных компонентов от их изолированного гидрирования.

Основным направлением научно-исследовательских работ в данной области является синтез более производительных, активных и селективных гетерогенных катализаторов для про-

цессов гидрирования ароматического кольца с применением металлов группы платины и палладия. Принципиально новым является современный подход к повышению каталитической активности с помощью наноструктурированных катализаторов, включающий в свой состав несколько металлов. Исследования в данной области сохраняют актуальность, и в перспективе можно ожидать появления множества новых работ по синтезу высокоактивных катализаторов для гидрирования ароматических соединений.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Катализ гидрирования ароматических соединений: история и современное состояние. Часть I. Гидрирование одноклассных ароматических углеводородов / В. М. Мохов, М. А. Лагутин, В. В. Шемет, П. Е. Антонова, Д. С. Косьяненко, Д. Н. Небыков // Известия ВолгГТУ : научный журнал № 5 (276) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2023. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»). – С. 7–27.
2. Rautanen, P. A., Aittamaa, J. R., Krause A. O. I. Liquid phase Hydrogenation of Tetralin on Ni/Al₂O₃ // Chemical Engineering Science, V. 56, № 4, 2001. – P. 1247–1254.
3. Rase, H. F. Handbook of Commercial Catalysts. Heterogeneous Catalysts: workbook / H. F. Rase. CRC Press – Boca Raton, 2000. – 520 p.
4. Cooper, B., Donnis B. Aromatic saturation of distillates: an overview // Applied Catalysis A: General, V. 137, № 2, 1996. – P. 203–223.
5. Weitkamp, A. Deuteration and deuteration of naphthalene and two octalins // Journal of Catalysis, V. 6, № 3, 1966. – P. 431–457.
6. Girgis, M. J. and Gates B. C. Reactivities, reaction networks, and kinetics in high-pressure catalytic hydroprocessing // Ind. Eng. Chem. Res. V. 30, № 9, 1991. – P. 2021–2058.
7. Spare, A. V. and Gates B. C. Hydrogenation of aromatic hydrocarbons catalyzed by sulfided cobalt oxide-molybdenum oxide/alpha-aluminum oxide. Reactivities and reaction networks // Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. V. 20, № 1, 1981. – P. 68–73.
8. Spare, A. V. and Gates B. C. Hydrogenation of biphenyl catalyzed by sulfided cobalt monoxide-molybdenum trioxide-aluminum trioxide. The reaction kinetics // Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. V. 21, № 1, 1982. – P. 86–94.
9. Mason, R.T. Naphthalene // Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 2002.
10. Alemán-Vázquez, L. O., Cano J. L., García-Gutiérrez J. L. Effect of Tetralin, Decalin and Naphthalene as Hydrogen Donors in the Upgrading of Heavy Oils // Procedia Engineering, V. 42, 2012. – P. 532–539.
11. Sapre, A., Gates B. Hydrogenation of aromatic hydrocarbons catalyzed by sulfided cobalt oxide-molybdenum oxide. Alpha-aluminum oxide. Reactivities and reaction networks // Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development, V. 20, № 1, 1981. – P. 68–73.
12. Huang, T., Kang B. Kinetic study of naphthalene hydrogenation over Pt/Al₂O₃ catalyst // Industrial and Engineering Chemistry Research, V. 34, № 4, 1995. – P. 1440–1448.
13. Rautanen, P., Lylykangas M., Aittamaa J., Krause A. Liquid-phase hydrogenation of naphthalene and tetralin on Ni-Al₂O₃ kinetic modeling // Industrial & Engineering Chemistry Research, V. 41, № 24, 2002. – P. 5966–5975.
14. Romero, C., Thybaut J., Marin G. Naphthalene hydrogenation over a NiMo Al₂O₃ catalyst. Experimental study and kinetic modelling // Catalysis Today, V. 130, № 1, 2008. – P. 231–242.
15. Kirumakki, S., Shpeizer B., Sagar G., Chary K., Clearfield A. Hydrogenation of naphthalene over NiO-SiO₂-Al₂O₃ catalysts. Structure-activity correlation // Journal of Catalysis, V. 242, № 2, 2006. – P. 319–331.
16. Liu, H., Meng X., Zhao D., Li Y. The effect of sulfur compound on the hydrogenation of tetralin over a Pd-Pt HDAY catalyst // Chemical Engineering Journal, V. 140, 2008. – P. 424–431.
17. Li, F., Yi X., Zheng J., Jin H., Fang W. A pretreatment method of Ni/γ-Al₂O₃ catalyst for naphthalene hydrogenation // Catalysis Communications, V. 11, № 4, 2009. – P. 266–271.
18. Chong, P., Zhiming Z., Xiangchen F., Hualin W. Thermodynamics and kinetics insights into naphthalene hydrogenation over a Ni-Mo catalyst // Chinese Journal of Chemical Engineering, V. 39, 2021. – P. 173–182.
19. Eliche-Quesada, D., Merida-Robles J., Maireles-Torres P., Rodriguez-Castellon E., Jimenez-Lopez A. Supported nickel zirconium-doped mesoporous silica catalysts. Influence of the nickel precursor // Langmuir, V. 19, № 12, 2003. – P. 4985–4991.
20. Carrion, M., Manzano B. R., Jalon F. A., Eliche-Quesada D., Maireles-Torres P., Rodriguez-Castellon E., Jimenez-Lopez A. Influence of the metallic precursor in the hydrogenation of tetralin over Pd-Pt supported zirconium doped mesoporous silica // Green Chemistry, V. 7, № 11, 2005. – P. 793–799.
21. Suzuki, T., Sekine H., Ohshima M., Kurokawa H., Miura H. Hydrogenation of naphthalene and tetralin in the presence of CO over various supported metal catalysts // Chemical Engineering Journal, V. 33, № 6, 2007. – P. 593–598.
22. Sekine, H., Ohshima M., Kurokawa H., Miura M. Liquid phase hydrogenation of naphthalene in the presence of CO over supported in catalyst // Reaction Kinetics and Catalysis Letters, V. 95, № 1, 2008. – P. 99–105.
23. Pawelec, B., Parola V. L., Thomas S., Fierro J.L.G. Enhancement of naphthalene hydrogenation over PtPd-SiO₂-Al₂O₃ catalyst modified by gold // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, V. 253, № 1–2, 2006. – P. 30–43.
24. Li, X., Wong M. S. M., Lim K. H. Adsorption of tetralin and hydrogenated intermediates and products on the (100) surfaces of Ir, Pt and Pd: A DFT study // Theoretical Chemistry Accounts, V. 127, 2010. – P. 401–409.
25. Dokjampa, S., Rirksomboon T., Osuwan S., Jongpatiwut S., Resasco D. Comparative study of the hydrogenation of tetralin on supported Ni, Pt, and Pd catalysts // Catalysis Today, V. 123, № 1–4, 2007. – P. 218–223.
26. Huang, Y., Ma Y., Cheng Y., Wang L., Li X. Supported nanometric platinum-nickel catalysts for solvent-free hydrogenation of tetralin // Catalysis Communications, V. 69, 2015. – P. 55–8.
27. Wang, Y., Yao J., Li H., Su D., Antonietti M. Highly Selective Hydrogenation of Phenol and Derivatives over a Pd@Carbon Nitride Catalyst in Aqueous Media // Journal of the American Chemical Society, V. 133, № 8, 2011. – P. 2362–2365.

28. Mahata, N., Vishwanathan V. Kinetics of Phenol Hydrogenation over Supported Palladium Catalyst // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. V. 120, 1997. – P. 267–270.
29. Talukdar, A., Bhattacharyya K. G. Hydrogenation of Phenol over Supported Platinum and Palladium Catalysts // *Applied Catalysis A: General*. V. 96, 1993. – P. 229–39.
30. Yamamoto, H. Selectivity of Group VIII Metals for the Catalytic Hydrogenation and Hydrogenolysis of Phenol. / H. Yamamoto, T. Kwan // *Chemical & Pharmaceutical Bulletin*. V. 17(6), 1969. – P. 1081–1089.
31. Scirè, S. Minicò C., Crisafulli C. Selective Hydrogenation of Phenol to Cyclohexanone over Supported Pd and Pd-Ca Catalysts: An Investigation on the Influence of Different Supports and Pd Precursors / S. Scirè, // *Applied Catalysis A: General*. V. 235, 2002. – P. 21–31.
32. Gusovius, A., Walting T.C., Prins R. Ca Promoted Pd/SiO₂ Catalysts for the Synthesis of Methanol from CO: The Location of the Promoter Applied Catalysis A: General. V. 188, 1999. – P. 187–199.
33. Pillai, U. R., Sahle-Demessie E. Strontium as an Efficient Promoter for Supported Palladium Hydrogenation Catalysts // *Applied Catalysis A: General*. V. 281, 2005. – P. 31–38.
34. Park, C., Keane M.A. Catalyst Support Effects: Gas-phase Hydrogenation of Phenol Over Palladium // *Journal of Colloid and Interface Science*. V. 266, 2003. – P. 183–194.
35. Shin, E., Keane M.A. Gas-Phase Hydrogenation Hydrogenolysis of Phenol over Supported Nickel Catalysts // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. V. 39, № 4, 2000. – P. 883–892.
36. Liu, H., Jiang T., Han B., Liang S., Zhou Y. Selective Phenol Hydrogenation to Cyclohexanone over a Dual Supported Pd-Lewis Acid Catalyst // *Science*. V. 326, № 5957, 2009. – P. 1250–1252.
37. Li, F., Cao B., Zhu W., Song H., Wang K., Li C. Hydrogenation of Phenol over Pt/CNTs: The Effects of Pt Loading and Reaction Solvents // *Catalysts*. V. 7, № 5, 2017. – P. 145–155.
38. Mahata, N., Vishwanathan V. Gas phase hydrogenation of phenol over supported palladium catalysts // *Catalysis Today*. V. 49, 1999. – P. 65–69.
39. Zhang, J., Liu Y., Jiang H., Chen R. Fabrication of Pd@N-doped porous carbon-TiO₂ as a highly efficient catalyst for the selective hydrogenation of phenol to cyclohexanone in water // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. V. 126, 2019. – P. 463–476.
40. Aliahmadi, M., Davoudi M., Nemati Kharat A. Selective hydrogenation of phenol to cyclohexanone catalyzed by palladium nanoparticles supported on alumina/lanthanide oxides // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. V. 131, 2020. – P. 819–828.
41. Raut, A. N., Nandanwar S. U., Suryawanshi Y. R., Chakraborty M., Jauhari S., Mukhopadhyay S., Shenoy K. T., Bajaj H. C. Liquid phase selective hydrogenation of phenol to cyclohexanone over Ru/Al₂O₃ nanocatalyst under mild conditions // *Kinetics and Catalysis*. V. 57, № 1, 2016. – P. 39–46.
42. Alshehri, F. The Hydrogenation of Substituted Benzenes over Rh/silica. 2017. University of Glasgow, PhD thesis.
43. Kuklin, S., Maximov A., Zolotukhina A., Karakhanov E. New approach for highly selective hydrogenation of phenol to cyclohexanone: Combination of rhodium nanoparticles and cyclodextrins // *Catalysis Communications*. V. 73, 2015. – P. 63–68.
44. Giraldo, L., Bastidas-Barranco M., Moreno-Piraján J. Vapour Phase Hydrogenation of Phenol over Rhodium on SBA-15 and SBA-16. // *Molecules*. V. 19, № 12, 2014. – P. 20594–20612.
45. Chary, K. V. R., Naresh D., Vishwanathan V., Sadakane M., Ueda W. Vapour phase hydrogenation of phenol over Pd/C catalysts: A relationship between dispersion, metal area and hydrogenation activity // *Catalysis Communications*. V. 8, № 3, 2007. – P. 471–477.
46. Cui, X., Surkus A.-E., Junge K., Topf C., Radnik J., Kreyenschulte C., Beller M. Highly selective hydrogenation of arenes using nanostructured ruthenium catalysts modified with a carbon–nitrogen matrix // *Nature Communications*. V. 7, 2016.
47. Qian, W., Lin L., Qiao Y., Zhao X., Xu Z., Gong H., Hou Z. Ru Subnanoparticles on N-doped Carbon Layer Coated SBA-15 as Efficient Catalysts for Arene Hydrogenation // *Applied Catalysis A: General*. V. 585, 2019. – P. 1–13.
48. A. N. Raut, Nandanwar S. U., Suryawanshi Y. R., Chakraborty M., Jauhari S., Mukhopadhyay S., Shenoy K. T., Bajaj H.C. Liquid phase selective hydrogenation of phenol to cyclohexanone over Ru/Al₂O₃ nanocatalyst under mild conditions // *Kinetics and Catalysis*. V. 57, № 1, 2016. – P. 39–46.
49. Winans, C. Hydrogenation of Aniline // *Industrial and Engineering Chemistry*. V. 32, № 9, 1940. – P. 1215–1216.
50. Greenfield, H. Hydrogenation of Aniline to Cyclohexylamine with Platinum Metal Catalysts // *Journal of Organic Chemistry*. V. 29, № 10, 1964. – P. 3082–3084.
51. Narayanan, S., Unnikrishnan R. P. Hydrogen Adsorption and Aniline Hydrogenation over co-Precipitated Co/Al₂O₃ and Ni/Al₂O₃ Catalysts // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. V*. 93, № 10, 1997. – P. 2009–2013.
52. Vishwanathan, V., Sajjad S.M., Narayanan S. Gas Phase Aniline Hydrogenation over Supported Rhodium Alumina Catalyst // *Indian Journal of Chemistry*. V. 30, 1991. – P. 679–681.
53. Sokolskii, D., Ualikhanova A., Temirbulatova A. E. Aniline Hydrogenation in the Presence of Alumina-Supported Rhodium under Hydrogen Pressure // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. V. 20, № 1–2, 1982. – P. 35–37.
54. Chatterjee, M., Sato M., Kawanami H., Ishizaka T., Yokoyama T., Suzuki T. Hydrogenation of Aniline to Cyclohexylamine in Supercritical Carbon Dioxide: Significance of Phase Behaviour // *Applied Catalysis A: General*. V. 396, № 1–2, 2011. – P. 186–193.
55. Hindle, K. T., Jackson S. D., Stirling D., Webb G. The Hydrogenation of Para-toluidine over Rhodium/Silica: The Effect of Metal Particle Size and Support Texture // *Journal of Catalysis*. V. 241, № 2, 2006. – P. 417–425.
56. Graham, K. F., Hindle K. T., Jackson S. D., Williams D. J. M., Wuttke S. Stereoselective Synthesis of Alicyclic Amines // *Topics in Catalysis*. V. 53, № 15–18, 2010. – P. 1121–1125.
57. Bai, G., Wen X., Zhao Z., Li F., Dong H., Qiu M. Chemoselective hydrogenation of benzoic acid over Ni-Zr-B-peg(800) nanoscale amorphous alloy in water // *Industrial & Engineering Chemistry Research*, № 52, 2013. – P. 2266–2272.
58. Chaudhari, C., Imatomea H., Nishida Y., Sato K., Nagaoka K. Recyclable Rh-PVP nanoparticles catalyzed hydrogenation of benzoic acid derivatives and quinolines under solvent-free conditions // *Catalysis Communications*. V. 126, 2019. – P. 55–60.
59. Guo, Z., Hu L., Yu H., Cao X., Gu H. Controlled hydrogenation of aromatic compounds by platinum nanowire catalysts // *RSC Adv*. V. 2, 2012. – P. 3477–3480.

60. Guo, M., Kong X., Li C., Yang Q. Hydrogenation of benzoic acid derivatives over Pt/TiO₂ under mild conditions // *Communications chemistry*. V. 4, № 54, 2021. – P. 1–10.
 61. Lu, X. H., Shen Y., He J., Jing R., Tao P. P., Hu A., Nie R. F., Zhou D., Xia Q. H. Selective hydrogenation of benzoic acid to cyclohexane carboxylic acid over microwave-activated Ni/carbon catalysts // *Molecular Catalysis*. V. 444, 2018. – P. 53–61.
 62. Wang, H., Zhao F. Catalytic Ring Hydrogenation of Benzoic Acid with Supported Transition Metal Catalysts in scCO₂ // *Int. J. Mol. Sci.* V. 8, 2007. – P. 628–634.
 63. Xu, X., Tang M., Li M., Li H., Wang Y. Hydrogenation of Benzoic Acid and Derivatives over Pd Nanoparticles Supported on N Doped Carbon Derived from Glucosamine Hydrochloride // *ACS Catal.* V. 4, 2014. – P. 3132–3135.
 64. Shinde, S., Deshpande R. M. Catalytic Hydrogenation Of Benzoic Acid In Binary Solvent Mixture // *Nat. Volatiles & Essent. Oils*. V. 8, № 4, 2021. – P. 11628–11637.
 65. Li, W., Wang H., Zheng X., Ricardez-Sandoval L., Wu Q., Bai G. A bimetallic strategy to tailoring the surface formation energy and d-band center of Ni-based catalyst for efficient and stable catalytic hydrogenation of dioctyl phthalate // *Chemical Engineering Journal*. V. 453, 2023. – P. 139779.
 66. Phan-Vu, D.-H., Tan C.-S. Synthesis of phthalate-free plasticizers by hydrogenation in water using RhNi bimetallic catalyst on aluminated SBA-15 / D.-H. Phan-Vu, // *RSC Adv*. V. 7, 2017. – P. 18178–18188.
 67. Jia, H., Yang Z., Yun X., Lei X., Kong X., Zhang F. Confined NiRu Bimetallic Catalysts for the Hydrogenation of Dimethyl Terephthalate to Dimethyl Cyclohexane-1,4-dicarboxylate // *Ind. Eng. Chem. Res.* V. 58, 2019. – P. 22702–22708.
 68. Xu, Y., Wu C., Wang Y., Zhanga Y., Sun H., Chen H., Zhao Y. Cooperation between Pt and Ru on RuPt/AC bimetallic catalyst in the hydrogenation of phthalates // *Chinese Chemical Letters*. V. 32, 2021. – P. 516–520.
 69. Meerten, R., Morales A., Barbier J., Maurel R. Isotope Effects in the Hydrogenation and Exchange of Benzene on Platinum and Nickel // *Journal of Catalysis*. V. 58, № 1, 1979. – P. 43–51.
- REFERENCES
1. Kataliz gidrirovaniya aromatcheskih soedinenij: istoriya i sovremennoe sostoyanie. CHast' I. Gidrirovanie odnoyadernyh aromatcheskih uglevodorodov / V. M. Mohov, M. A. Lagutin, V. V. SHemet, P. E. Antonova, D. S. Kos'yantenko, D. N. Nebykov // *Izvestiya VolgGTU. Ser. Himiya i tekhnologiya elementoorganicheskikh monomerov i polimernykh materialov*. – Volgograd, 2023. – № 5 (276). – С. 7–27.
 2. Rautanen, P. A., Aittamaa, J. R., Krause A. O. I. Liquid phase Hydrogenation of Tetralin on Ni/Al₂O₃ // *Chemical Engineering Science*, V. 56, № 4, 2001. – P. 1247–1254.
 3. Rase, H. F. *Handbook of Commercial Catalysts. Heterogeneous Catalysts: workbook* / H. F. Rase. CRC Press – Boca Raton, 2000. – 520 p.
 4. Cooper, B., Donniss B. Aromatic saturation of distillates: an overview // *Applied Catalysis A: General*, V. 137, № 2, 1996. – P. 203–223.
 5. Weitkamp, A. Deuteration and deuteroxygenation of naphthalene and two octalins // *Journal of Catalysis*, V. 6, № 3, 1966. – P. 431–457.
 6. Girgis, M. J. and B. C. Gates. Reactivities, reaction networks, and kinetics in high-pressure catalytic hydroprocessing // *Ind. Eng. Chem. Res.* V. 30, № 9, 1991. – P. 2021–2058.
 7. Spare, A. V. and B. C. Gates. Hydrogenation of aromatic hydrocarbons catalyzed by sulfided cobalt oxide-molybdenum oxide/alpha.-aluminum oxide. Reactivities and reaction networks // *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* V. 20, № 1, 1981. – P. 68–73.
 8. Spare, A. V. and B. C. Gates. Hydrogenation of biphenyl catalyzed by sulfided cobalt monoxide-molybdenum trioxide-aluminum trioxide. The reaction kinetics // *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* V. 21, № 1, 1982. – P. 86–94.
 9. Mason, R.T. Naphthalene // *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 2002.
 10. Alemán-Vázquez, L. O., Cano J. L., García-Gutiérrez J. L. Effect of Tetralin, Decalin and Naphthalene as Hydrogen Donors in the Upgrading of Heavy Oils // *Procedia Engineering*, V. 42, 2012. – P. 532–539.
 11. Sapre, A., Gates B. Hydrogenation of aromatic hydrocarbons catalyzed by sulfided cobalt oxide-molybdenum oxide. Alpha.-aluminum oxide. Reactivities and reaction networks // *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, V. 20, № 1, 1981. – P. 68–73.
 12. Huang, T., Kang B. Kinetic study of naphthalene hydrogenation over Pt/Al₂O₃ catalyst // *Industrial and Engineering Chemistry Research*, V. 34, № 4, 1995. – P. 1440–1448.
 13. Rautanen, P., Lylykangas M., Aittamaa J., Krause A.. Liquid-phase hydrogenation of naphthalene and tetralin on Ni-Al₂O₃ kinetic modeling // *Industrial & Engineering Chemistry Research*, V. 41, № 24, 2002. – P. 5966–5975.
 14. Romero, C., Thybaut J., Marin G. Naphthalene hydrogenation over a NiMo Al₂O₃ catalyst. Experimental study and kinetic modelling // *Catalysis Today*, V. 130, № 1, 2008. – P. 231–242.
 15. Kirumakki, S., Shpeizer B., Sagar G., Chary K., Clearfield A. Hydrogenation of naphthalene over NiO-SiO₂-Al₂O₃ catalysts. Structure-activity correlation // *Journal of Catalysis*, V. 242, № 2, 2006. – P. 319–331.
 16. Liu, H., Meng X., Zhao D., Li Y. The effect of sulfur compound on the hydrogenation of tetralin over a Pd–Pt HDAY catalyst // *Chemical Engineering Journal*, V. 140, 2008. – P. 424–431.
 17. Li, F., Yi X., Zheng J., Jin H., Fang W. A pretreatment method of Ni/γ-Al₂O₃ catalyst for naphthalene hydrogenation // *Catalysis Communications*, V. 11, № 4, 2009. – P. 266–271.
 18. Chong, P., Zhiming Z., Xiangchen F., Hualin W. Thermodynamics and kinetics insights into naphthalene hydrogenation over a Ni-Mo catalyst // *Chinese Journal of Chemical Engineering*, V. 39, 2021. – P. 173–182.
 19. Eliche-Quesada, D., Merida-Robles J., Maireles-Torres P., Rodriguez-Castellon E., Jimenez-Lopez A. Supported nickel zirconium-doped mesoporous silica catalysts. Influence of the nickel precursor // *Langmuir*, V. 19, № 12, 2003. – P. 4985–4991.
 20. Carrion, M., Manzano B.R., Jalon F.A., Eliche-Quesada D., Maireles-Torres P., Rodriguez-Castellon E., Jimenez-Lopez A. Influence of the metallic precursor in the hydrogenation of tetralin over Pd–Pt supported zirconium doped mesoporous silica // *Green Chemistry*, V. 7, № 11, 2005. – P. 793–799.
 21. Suzuki, T., Sekine H., Ohshima M., Kurokawa H., Miura H. Hydrogenation of naphthalene and tetralin in the presence of CO over various supported metal catalysts // *Chemical Engineering Journal*, V. 33, № 6, 2007. – P. 593–598.

22. Sekine, H., Ohshima M., Kurokawa H., Miura M. Liquid phase hydrogenation of naphthalene in the presence of CO over supported in catalyst // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, V. 95, № 1, 2008. – P. 99–105.
23. Pawelec, B., Parola V. L., Thomas S., Fierro J.L.G. Enhancement of naphthalene hydrogenation over PtPd-SiO₂-Al₂O₃ catalyst modified by gold // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, V. 253, № 1–2, 2006. – P. 30–43.
24. Li, X., Wong M.S.M., Lim K.H. Adsorption of tetralin and hydrogenated intermediates and products on the (100) surfaces of Ir, Pt and Pd: A DFT study // *Theoretical Chemistry Accounts*, V. 127, 2010. – P. 401–409.
25. Dokjampa, S., Rirksomboon T., Osuwan S., Jongpatiwut S., Resasco D. Comparative study of the hydrogenation of tetralin on supported Ni, Pt, and Pd catalysts // *Catalysis Today*, V. 123, № 1–4, 2007. – P. 218–223.
26. Huang, Y., Ma Y., Cheng Y., Wang L., Li X. Supported nanometric platinum–nickel catalysts for solvent-free hydrogenation of tetralin // *Catalysis Communications*, V. 69, 2015. – P. 55–8.
27. Wang, Y., Yao J., Li H., Su D., Antonietti M. Highly Selective Hydrogenation of Phenol and Derivatives over a Pd@Carbon Nitride Catalyst in Aqueous Media // *Journal of the American Chemical Society*, V. 133, № 8, 2011. – P. 2362–2365.
28. Mahata, N., Vishwanathan V. Kinetics of Phenol Hydrogenation over Supported Palladium Catalyst // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, V. 120, 199. – P. 267–270.
29. Talukdar, A., Bhattacharyya K.G. Hydrogenation of Phenol over Supported Platinum and Palladium Catalysts // *Applied Catalysis A: General*, V. 96, 1993. – P. 229–39.
30. Yamamoto, H. Selectivity of Group VIII Metals for the Catalytic Hydrogenation and Hydrogenolysis of Phenol. / H. Yamamoto, T. Kwan // *Chemical & Pharmaceutical Bulletin*, V. 17(6), 1969. – P. 1081–1089.
31. Scire, S. Minicò C., Crisafulli C. Selective Hydrogenation of Phenol to Cyclohexanone over Supported Pd and Pd-Ca Catalysts: An Investigation on the Influence of Different Supports and Pd Precursors / S. Scire // *Applied Catalysis A: General*, V. 235, 2002. – P. 21–31.
32. Gusovius, A., Walting T.C., Prins R. Ca Promoted Pd/SiO₂ Catalysts for the Synthesis of Methanol from CO: The Location of the Promoter Applied Catalysis A: General. V. 188, 1999. – P. 187–199.
33. Pillai, U. R., Sahle-Demessie E. Strontium as an Efficient Promoter for Supported Palladium Hydrogenation Catalysts // *Applied Catalysis A: General*, V. 281, 2005. – P. 31–38.
34. Park, C., Keane M.A. Catalyst Support Effects: Gas-phase Hydrogenation of Phenol Over Palladium // *Journal of Colloid and Interface Science*, V. 266, 2003. – P. 183–194.
35. Shin, E., Keane M. A. Gas-Phase Hydrogenation Hydrogenolysis of Phenol over Supported Nickel Catalysts // *Industrial & Engineering Chemistry Research*, V. 39, № 4, 2000. – P. 883–892.
36. Liu, H., Jiang T., Han B., Liang S., Zhou Y. Selective Phenol Hydrogenation to Cyclohexanone over a Dual Supported Pd-Lewis Acid Catalyst // *Science*, V. 326, № 5957, 2009. – P. 1250–1252.
37. Li, F., Cao B., Zhu W., Song H., Wang K., Li C. Hydrogenation of Phenol over Pt/CNTs: The Effects of Pt Loading and Reaction Solvents // *Catalysts*, V. 7, № 5, 2017. – P. 145–155.
38. Mahata, N., Vishwanathan V. Gas phase hydrogenation of phenol over supported palladium catalysts // *Catalysis Today*, V. 49, 1999. – P. 65–69.
39. Zhang, J., Liu Y., Jiang H., Chen R. Fabrication of Pd@N-doped porous carbon-TiO₂ as a highly efficient catalyst for the selective hydrogenation of phenol to cyclohexanone in water // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, V. 126, 2019. – P. 463–476.
40. Aliahmadi, M., Davoudi M., Nemati Kharat A. Selective hydrogenation of phenol to cyclohexanone catalyzed by palladium nanoparticles supported on alumina/lanthanide oxides // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, V. 131, 2020. – P. 819–828.
41. Raut, A. N., Nandanwar S. U., Suryawanshi Y. R., Chakraborty M., Jauhari S., Mukhopadhyay S., Shenoy K. T., Bajaj H.C. Liquid phase selective hydrogenation of phenol to cyclohexanone over Ru/Al₂O₃ nanocatalyst under mild conditions // *Kinetics and Catalysis*, V. 57, № 1, 2016. – P. 39–46.
42. Alshehri, F. The Hydrogenation of Substituted Benzenes over Rh/silica. 2017. University of Glasgow, PhD thesis.
43. Kuklin, S., Maximov A., Zolotukhina A., Karakhanov E. New approach for highly selective hydrogenation of phenol to cyclohexanone: Combination of rhodium nanoparticles and cyclodextrins // *Catalysis Communications*, V. 73, 2015. – P. 63–68.
44. Giraldo, L., Bastidas-Barranco M., Moreno-Piraján J. Vapour Phase Hydrogenation of Phenol over Rhodium on SBA-15 and SBA-16. // *Molecules*, V. 19, № 12, 2014. – P. 20594–20612.
45. Chary, K. V. R., Naresh D., Vishwanathan V., Sadakane M., Ueda W. Vapour phase hydrogenation of phenol over Pd/C catalysts: A relationship between dispersion, metal area and hydrogenation activity // *Catalysis Communications*, V. 8, № 3, 2007. – P. 471–477.
46. Cui, X., Surkus A.-E., Junge K., Topf C., Radnik J., Kreyenschulte C., Beller M. Highly selective hydrogenation of arenes using nanostructured ruthenium catalysts modified with a carbon–nitrogen matrix // *Nature Communications*, V. 7, 2016.
47. Qian, W., Lin L., Qiao Y., Zhao X., Xu Z., Gong H., Hou Z. Ru Subnanoparticles on N-doped Carbon Layer Coated SBA-15 as Efficient Catalysts for Arene Hydrogenation // *Applied Catalysis A: General*, V. 585, 2019. – P. 1–13.
48. Raut, A. N., Nandanwar S. U., Suryawanshi Y. R., Chakraborty M., Jauhari S., Mukhopadhyay S., Shenoy K. T., Bajaj H.C. Liquid phase selective hydrogenation of phenol to cyclohexanone over Ru/Al₂O₃ nanocatalyst under mild conditions // *Kinetics and Catalysis*, V. 57, № 1, 2016. – P. 39–46.
49. Winans, C. Hydrogenation of Aniline // *Industrial and Engineering Chemistry*, V. 32, № 9, 1940. – P. 1215–1216.
50. Greenfield, H. Hydrogenation of Aniline to Cyclohexylamine with Platinum Metal Catalysts // *Journal of Organic Chemistry*, V. 29, № 10, 1964. – P. 3082–3084.
51. Narayanan, S., Unnikrishnan R. P. Hydrogen Adsorption and Aniline Hydrogenation over co-Precipitated Co/Al₂O₃ and Ni/Al₂O₃ Catalysts // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. V*, 93, №10, 1997. – P. 2009–2013.
52. Vishwanathan, V., Sajjad S.M., Narayanan S. Gas Phase Aniline Hydrogenation over Supported Rhodium Alumina Catalyst // *Indian Journal of Chemistry*, V. 30, 1991. – P. 679–681.
53. Sokolskii, D., Ualikhanova A., Temirbulatova A.E. Aniline Hydrogenation in the Presence of Alumina-Supported Rhodium under Hydrogen Pressure // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, V. 20, № 1–2, 1982. – P. 35–37.
54. Chatterjee, M., Sato M., Kawanami H., Ishizaka T., Yokoyama T., Suzuki T. Hydrogenation of Aniline to

Cyclohexylamine in Supercritical Carbon Dioxide: Significance of Phase Behaviour // *Applied Catalysis A: General*. V. 396, № 1–2, 2011. – P. 186–193.

55. Hindle, K. T., Jackson S. D., Stirling D., Webb G. The Hydrogenation of Para-toluidine over Rhodium/Silica: The Effect of Metal Particle Size and Support Texture // *Journal of Catalysis*. V. 241, № 2, 2006. – P. 417–425.

56. Graham, K. F., Hindle K. T., Jackson S. D., Williams D. J. M., Wuttke S. Stereoselective Synthesis of Alicyclic Amines // *Topics in Catalysis*. V. 53, № 15–18, 2010. – P. 1121–1125.

57. Bai, G., Wen X., Zhao Z., Li F., Dong H., Qiu M. Chemoselective hydrogenation of benzoic acid over Ni-Zr-B-peg(800) nanoscale amorphous alloy in water // *Industrial & Engineering Chemistry Research*, № 52, 2013. – P. 2266–2272.

58. Chaudhari, C., Imatomea H., Nishida Y., Sato K., Nagaoka K. Recyclable Rh-PVP nanoparticles catalyzed hydrogenation of benzoic acid derivatives and quinolines under solvent-free conditions // *Catalysis Communications*. V. 126, 2019. – P. 55–60.

59. Guo, Z., Hu L., Yu H., Cao X., Gu H. Controlled hydrogenation of aromatic compounds by platinum nanowire catalysts // *RSC Adv*. V. 2, 2012. – P. 3477–3480.

60. Guo, M., Kong X., Li C., Yang Q. Hydrogenation of benzoic acid derivatives over Pt/TiO₂ under mild conditions // *Sommunications chemistry*. V. 4, № 54, 2021. – P. 1–10.

61. Lu, X. H., Shen Y., He J., Jing R., Tao P. P., Hu A., Nie R. F., Zhou D., Xia Q. H. Selective hydrogenation of benzoic acid to cyclohexane carboxylic acid over microwave-activated Ni/carbon catalysts // *Molecular Catalysis*. V. 444, 2018. – P. 53–61.

62. Wang, H., Zhao F. Catalytic Ring Hydrogenation of Benzoic Acid with Supported Transition Metal Catalysts in scCO₂ // *Int. J. Mol. Sci*. V. 8, 2007. – P. 628–634.

63. Xu, X., Tang M., Li M., Li H., Wang Y. Hydrogenation of Benzoic Acid and Derivatives over Pd Nanoparticles Supported on N Doped Carbon Derived from Glucosamine Hydrochloride // *ACS Catal*. V. 4, 2014. – P. 3132–3135.

64. Shinde, S., Deshpande R. M. Catalytic Hydrogenation Of Benzoic Acid In Binary Solvent Mixture // *Nat. Volatiles & Essent. Oils*. V. 8, № 4, 2021. – P. 11628–11637.

65. Li, W., Wang H., Zheng X., Ricardez-Sandoval L., Wu Q., Bai G. A bimetallic strategy to tailoring the surface formation energy and d-band center of Ni-based catalyst for efficient and stable catalytic hydrogenation of dioctyl phthalate // *Chemical Engineering Journal*. V. 453, 2023. – P. 139779.

66. Phan-Vu, D.-H., Tan C.-S. Synthesis of phthalate-free plasticizers by hydrogenation in water using RhNi bimetallic catalyst on aluminated SBA-15 / D.-H. Phan-Vu, // *RSC Adv*. V. 7, 2017. – P. 18178–18188.

67. Jia, H., Yang Z., Yun X., Lei X., Kong X., Zhang F. Confined NiRu Bimetallic Catalysts for the Hydrogenation of Dimethyl Terephthalate to Dimethyl Cyclohexane-1,4-dicarboxylate // *Ind. Eng. Chem. Res*. V. 58, 2019. – P. 22702–22708.

68. Xu, Y., Wu C., Wang Y., Zhanga Y., Sun H., Chen H., Zhao Y. Cooperation between Pt and Ru on RuPt/AC bimetallic catalyst in the hydrogenation of phthalates // *Chinese Chemical Letters*. V. 32, 2021. – P. 516–520.

69. Meerten, R., Morales A., Barbier J., Maurel R. Isotope Effects in the Hydrogenation and Exchange of Benzene on Platinum and Nickel // *Journal of Catalysis*. V. 58, № 1, 1979. – P. 43–51.

V. M. Mokhov¹, M. A. Lagutin¹, V. V. Shemet¹, P. E. Antonova¹
D. N. Nebykov¹, N. A. Tankabekyan²

CATALYSIS OF AROMATIC COMPOUNDS HYDROGENATION: HISTORY AND CURRENT STATE. PART 2. HYDROGENATION OF POLYNUCLEAR AROMATIC HYDROCARBONS, NITROGEN- AND OXYGEN-SUBSTITUTED ARENES

¹ Volgograd State Technical University

² Volgograd State Medical University

Abstract. The review is devoted to hydrogenation processes of aromatic substrates differing in reactivity using catalysts of different activity. The global trend in this area is the search for more active and selective heterogeneous catalysts for hydrogenation of the aromatic ring, both for industrial processes and in laboratory practice. An analysis of literature data on the hydrogenation of polynuclear aromatic hydrocarbons, phenol, aniline and their derivatives, as well as arenes substituted with a functional group, is presented. Various types of catalysts for the hydrogenation of an aromatic ring, the patterns of the process depending on the structure of the substrate and reaction conditions, the nature of the active phase and the catalyst support are considered.

Keywords: hydrogenation of arenes, catalysis, nanoparticles, phenol.