

УДК 547.562.1+544.47

DOI: 10.35211/1990-5297-2024-5-288-48-52

*В. М. Мохов¹, Д. Н. Небыков¹, М. А. Лагутин¹
В. В. Шемет¹, Н. А. Танкабекян², А. В. Мурзин¹*

**НОВЫЕ НИКЕЛЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ
ДЛЯ НЕПРЕРЫВНОГО ПРОЦЕССА ГИДРИРОВАНИЯ ФЕНОЛА**

¹ Волгоградский государственный технический университет

² Волгоградский государственный медицинский университет

E-mail: nervwho@gmail.com

Синтезированы новые нанесенные никелевые катализаторы для гидрирования фенола при атмосферном давлении водорода. Найдено, что эффективность и стабильность работы катализаторов возрастает пропорционально количеству активной металлической фазы на их поверхности.

Ключевые слова: гидрирование фенола, катализ.

© Мохов В. М., Небыков Д. Н., Лагутин М. А., Шемет В. В., Танкабекян Н. А., Мурзин А. В., 2024.

Гидрирование ароматических соединений является одним из основных процессов промышленного органического синтеза и нефтехимии. Так, гидрированием бензола получают циклогексан, а гидрированием фенола – циклогексанол и циклогексанон, которые являются полупродуктами для синтеза капролактама и адипиновой кислоты, в свою очередь используемых для получения синтетических волокон, в частности, нейлона. Гидрирование фенола используется в промышленных масштабах, как первая стадия производства капролактама [1].

В качестве катализаторов гидрирования фенола используют никель, платину, палладий. Гидрирование сопровождается выделением значительного количества тепла – около 188 кДж/моль. При гидрировании на никелевых катализаторах образуется циклогексанол. Реакция является обратимой, однако при температуре ниже 200 °С равновесие смещено в сторону образования циклогексанола. При температуре 150 °С равновесный выход циклогексанола составляет почти 100 %. Поскольку на никелевых катализаторах фенол гидрируется до циклогексанола, который затем требуется дегидрировать до циклогексанона, это приводит к увеличению стадийности производства и увеличению себестоимости продукции.

Промышленное производство циклогексанола осуществляют на никелевых катализаторах (никель, нанесенный на оксид алюминия, оксид хрома и др.) в паровой фазе. Гидрирование проводят в проточном режиме под давлением 1,5–2,0 МПа и температуре 140–150 °С. Производительность таких реакторов составляет ~0,2–0,5 т продукта в 1 ч на 1 т катализатора [1]. Для того, чтобы фенол находился в парообразном состоянии в условиях повышенного давления, применяется большой избыток водорода – около 80–100 моль газа на 1 моль фенола. Получаемый продукт содержит в основном циклогексанол, 1 % фенола, 0,7–1,5 % циклогексана, 0,2 % циклогексанона, 0,2–0,5 % воды и некоторые другие примеси. Выход целевого вещества превышает 96 % при селективности реакции около 98 %.

Практическое использование избирательно гидрирования фенола до циклогексанона на никелевых катализаторах невозможно из-за быстрого гидрирования циклогексанона в циклогексанол при значительном избытке водорода и повышенном давлении. Применение палладиевых катализаторов дает возможность полу-

чать циклогексанон из фенола в одну стадию. В качестве носителей используются активированный уголь, оксид алюминия и др.

Гидрирование ведут и на суспендированном катализаторе. Например, частицы палладия размером 1–5 нм, нанесенные на мезопористый C_3N_4 , позволяют получать циклогексанон с конверсией фенола 99 % и селективностью 99 %. Реакция проводится в периодических условиях в водной среде при 65 °С в течение 2 ч. Гидрированию подвергались также замещенные и двухатомные фенолы [2]. Гидрирование фенола в паровой фазе проводится над катализаторами Pd/Al₂O₃, Pd/MgO [3–5]. Подробная информация по палладиевым катализаторам, применяемым в гидрировании фенола, представлена в обзорах [6–7].

Для катализа гидрирования фенола использовались также наночастицы родия, стабилизированные на полиакриловой кислоте. Реакция проводится в водной среде при 80 °С и давлении 10–40 атм в течение 1 ч с выходом циклогексанона около 100 % [8]. При 1–4 атм и 25–75 °С наночастицы родия, нанесенные на нановолокна оксигидроксида алюминия, катализируют гидрирование фенола и *o*-крезола до циклогексанола и 2-метилциклогексанона соответственно (время реакции 10–26 ч) [9]. Анизол в условиях реакции гидрировался в метоксициклогексан.

Наночастицы рутения являются селективным катализатором гидрирования фенола в циклогексанол. 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) [10]. Данные результаты подтверждаются другими исследованиями [11], в которых наночастицы рутения, нанесенные на модифицированный SBA-15, проявляют активность в катализе гидрирования фенола, двухатомных фенолов и гваякола при 2 МПа и 80–100 °С (4–6 ч) с образованием циклогексанола и его производных.

Таким образом, существующие катализаторы селективного гидрирования фенола в циклогексанол на основе рутения, родия и палладия в основном используются для периодического процесса, непрерывное гидрирование над доступным никелевым катализатором требует повышенного давления и большого избытка водорода.

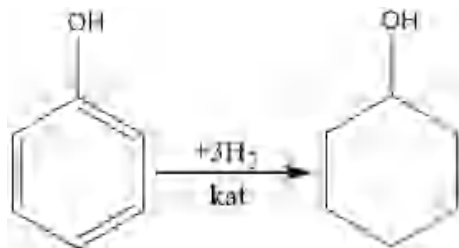
Ранее авторами была изучена каталитическая активность наноструктурированных гетерогенных катализаторов в реакциях гидрирования кратных связей углерод-углерод [12, 13], однако во всех случаях ароматические группы в условиях реакции гидрированию не подвергались.

С целью повышения каталитической активности в отношении гидрирования ароматических соединений носители предварительно пропитывались водным раствором борной кислоты, а затем гексагидратом хлорида никеля (II).

Исследование проводили на лабораторной проточной каталитической установке Рагг 5400 Tubular Reactor System при атмосферном давлении водорода, загрузке катализатора 5 г, расходе субстрата 0,6–1,8 мл/ч и расходе водорода 3–4 л/ч.

Катализаторы получали модифицированным методом нанесения-осаждения путем пропитки твердого носителя (цеолит NaX, оксид магния MgO, оксид алюминия Al_2O_3) концентрированным водным раствором H_3BO_3 (5–6 ч), затем водным раствором гексагидрата хлорида никеля (II) $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ в течение 5–6 ч. Восстановление активной металлической фазы осуществлялось раствором тетрагидридобората натрия $NaBH_4$ и гидразингидрата в воде. Таким образом, было получено 3 образца катализатора: А) Ni/MgO; Б) Ni/NaX; В) Ni/ Al_2O_3 .

Реакция проводилась при атмосферном давлении и температурах 100–240 °С при соотношении фенол : водород 1:16 (избыток водорода 5,3 от стехиометрического). Так как фенол при нормальных условиях является кристаллическим веществом, он дозировался в реактор в виде 50 %-ного раствора в толуоле. Найдено, что при 180–200 °С и удельном расходе раствора фенола в толуоле 1,8 мл/ч и расходе водорода 3–4 л/ч достигается полная конверсия фенола при селективности по циклогексанолу около 100 %.



Использование катализатора типа А при температуре 180 °С и удельном расходе фенола 0,5 кг/(кг_{кат} ч) и 1500 л/(кг_{кат} ч) H₂ (мольное соотношение 1:16) приводит к практически пол-

ной конверсии фенола (99,6–99,9 %) и выходу циклогексанола до 99,8 % (остальное – циклогексан). Повышение удельного расхода фенола до 0,65 и до 0,8 кг/(кг_{кат} ч) приводит к снижению конверсии фенола до 97 % и 90 % соответственно.

Катализатор типа Б при 180 °С позволяет проводить процесс при полной конверсии фенола при удельном расходе фенола до 2 кг/(кг_{кат} ч) и H₂ 1500 л/(кг_{кат} ч) (мольное соотношение 1: 16). Снижение температуры до 160 °С в данных условиях приводит к снижению конверсии фенола до 85 %, а при 140 °С конверсия фенола составляет около 50 % даже при удельным расходе фенола 0,27 кг/(кг_{кат} ч).

Катализатор типа В при 180 °С вследствие заметно меньшей способности пропитываться раствором хлорида никеля и, следовательно, меньшим содержанием металла на поверхности, по сравнению с предыдущими образцами, обеспечивает полную конверсию фенола только при удельном расходе фенола 0,4 кг/(кг_{кат} ч), при увеличении расхода до 0,8 кг/(кг_{кат} ч) конверсия снижается до 96 %, а при расходе 1,2 кг/(кг_{кат} ч) – до 74 % (мольное соотношение фенол:H₂ во всех случаях – 1:16).

Таким образом, никелевые катализаторы, полученные методом химического восстановления активной фазы, позволяют проводить синтез циклогексанола в относительно мягких условиях при атмосферном давлении водорода. Также установлено, что удельная производительность данных катализаторов при полной конверсии фенола зависит от содержания активной металлической фазы на их поверхности, вследствие чего наилучшие показатели производительности были достигнуты в присутствии катализатора типа Б, что связано с большей способностью NaX пропитываться раствором хлорида никеля по сравнению с остальными носителями.

Экспериментальная часть

Хромато-масс-спектральный анализ был выполнен на приборе Saturn 2100 T/GC3900, ЭУ, 70эВ. Состав полученных продуктов анализировался методом ГЖХ, строение получаемых соединений подтверждалось методом хромато-масс спектрометрии.

Приготовление катализаторов

Катализаторы получали путем пропитки твердого носителя (цеолит NaX, оксид магния MgO, оксид алюминия Al_2O_3) концентрированным водным раствором H_3BO_3 (5–6 ч), затем

водным раствором гексагидрата хлорида никеля(II) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в течение 5–6 ч, промывки дистиллированной водой с последующей обработкой раствором тетрагидридобората натрия NaBH_4 и гидразингидрата в воде при 20–60 °С в течение 20–30 мин. Восстановленный катализатор загружают в реактор во влажном виде, осушают от воды в токе водорода при 120–300 °С непосредственно перед процессом. Таким образом было получено 3 образца катализатора: **А)** Ni/MgO ; **Б)** Ni/NaX ; **В)** $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$.

Общая методика проведения реакции

Лабораторный реактор представляет собой трубку из стали 12Х18Н10Т с внутренним диаметром 9 мм и высотой зоны нагрева 50 мм, помещенный в электрическую печь. В средней части реактора размещается слой катализатора, до и после которого находится инертный наполнитель (кварцевая насадка).

Источником водорода является генератор водорода ГВ-7 с регулируемой подачей газа. Катализатор загружали в реактор во влажном виде, сверху засыпали инертный носитель (кварцевая насадка той же фракции) слоем толщиной 10 мм, после чего осушали в токе водорода при 300 °С непосредственно перед реакцией в течение 2 часов. После подготовки катализатора в реактор при заданной температуре дозировали раствор фенола в толуоле и требуемое количество водорода прямотоком сверху вниз.

Гидрирование фенола

1) На катализатор **А** подается водород с удельным расходом 1500 л/(кг_{кат} ч). Одновременно с водородом прямоточно с ним при температуре 180 °С подается фенол с удельным расходом 0,5 кг/(кг_{кат} ч). Конверсия фенола через 3 часа непрерывной работы составила 99,9 %. Продуктом являлся циклогексанол, масс-спектр, m/e (ИОН, %): 100 (1,8) [M^+], 82 (46,2), 71 (12,9), 67 (25,6) 57 (99,9), 44 (24,1), 41 (22), 39 (14), 29 (10,7).

2) На катализатор **А** подается водород с удельным расходом 2400 л/(кг_{кат} ч). Одновременно с водородом прямоточно с ним подается фенол с удельным расходом 0,8 кг/(кг_{кат} ч). Температура 180 °С. Конверсия фенола через 3 часа работы 90 %.

3) На катализатор **Б** подается водород с удельным расходом 6000 л/(кг_{кат} ч). Одновременно с водородом прямоточно с ним подается фенол с удельным расходом 2 кг/(кг_{кат} ч). Температура 180 °С. Конверсия фенола через 3 часа работы составила 99,9 %.

4) На катализатор **Б** подается водород с удельным расходом 6000 л/(кг_{кат} ч). Одновременно с водородом прямоточно с ним подается фенол с удельным расходом 2 кг/(кг_{кат} ч). Температура 140 °С. Конверсия фенола через 3 часа работы составила 50 %.

5) На катализатор **В** подается водород с удельным расходом 1200 л/(кг_{кат} ч). Одновременно с водородом прямоточно с ним подается фенол с удельным расходом 0,4 кг/(кг_{кат} ч). Температура 140 °С. Конверсия фенола через 3 часа работы составила 99,9 %

6) На катализатор **В** подается водород с удельным расходом 3600 л/(кг_{кат} ч). Одновременно с водородом прямоточно с ним подается фенол с удельным расходом 1,2 кг/(кг_{кат} ч). Температура 140 °С. Конверсия фенола через 3 часа работы составила 74 %.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Шуйкин, Н. И. Каталитическое гидрирование фенолов / Н. И. Шуйкин, Л. А. Эриванская // Успехи Химии. – 1960. – Т. 29, Вып. 5. – С. 648–668.
2. 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.
3. Park, C., Keane, M. A. Catalyst support effects: gas-phase hydrogenation of phenol over palladium // Journal of Colloid and Interface Science, V. 266, № 1, 2003, p. 183–194.
4. Neri, G., Visco, A. M., Donato, A. Hydrogenation of phenol to cyclohexanone over palladium and alkali-doped palladium catalysts // Applied Catalysis A: General, V. 110, № 1, 1994, p. 49–59.
5. Claus, P., Berndt, H., Mohr, C., Radnik, J., Shin, E.-J., Keane, Mark A. Pd/MgO: Catalyst Characterization and Phenol Hydrogenation Activity // Journal of Catalysis, V. 192, № 1, 2000, p. 88–97.
6. Kong, X., Gong, Y., Mao, S., Wang, Y. Selective Hydrogenation of Phenol // ChemNanoMat, V. 4., № 1. 2018, p. 432–450.
7. Zhong Jiawei, Chen Jinzhu, Chen Limin Selective hydrogenation of phenol and related derivatives // Catal. Sci. Technol, V. 4, № 10, 2014, p. 3555–3569.
8. 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, 2016, p. 63–68.
9. Park, I., Kwon, M., Kang, K., Lee, J. S., Jaiwook, P. Rhodium and Iridium Nanoparticles Entrapped in Aluminum Oxyhydroxide Nanofibers: Catalysts for Hydrogenations of Arenes and Ketones at Room Temperature with Hydrogen Balloon // Full papers, V. 349, № 11–12, 2007, p. 2039–2047.
10. 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, № 1, 2016.
11. 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.

12. Коллоидные и наноразмерные катализаторы в органическом синтезе: XV. Газофазное гидрирование алкенов при катализе нанесенными наночастицами никеля / Ю.В. Попов [и др.] // ЖОХ. – 2016. – Т. 86, № 12 – С. 1951–1955.

13. Коллоидные и наноразмерные катализаторы в органическом синтезе: XXIV. Изучение процесса гидрирования фурана и его производных в присутствии нанесенных на MgO наночастиц никеля и кобальта / Ю.В. Попов [и др.] // ЖОХ. – 2020. – Т. 90, № 6. – С. 823–828.

REFERENCES

- Shujkin, N. I. Kataliticheskoe gidrirovaniye fenolov / N. I. Shujkin, L. A. Erivanskaya // Uspekhi Himii. – 1960. – Т. 29, Вып. 5. – С. 648–668.
- 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.
- Park, C., Keane, M. A. Catalyst support effects: gas-phase hydrogenation of phenol over palladium // Journal of Colloid and Interface Science. V. 266, № 1, 2003, p. 183–194.
- Neri, G., Visco, A. M., Donato, A. Hydrogenation of phenol to cyclohexanone over palladium and alkali-doped palladium catalysts // Applied Catalysis A: General, V. 110, № 1, 1994, p. 49–59.
- Claus, P., Berndt, H., Mohr, C., Radnik, J., Shin, E.-J., Keane, Mark A. Pd/MgO: Catalyst Characterization and Phenol Hydrogenation Activity // Journal of Catalysis, V. 192, № 1, 2000, p. 88–97.
- Kong, X., Gong, Y., Mao, S., Wang, Y. Selective Hydrogenation of Phenol // ChemNanoMat, V. 4., № 1. 2018, p. 432–450.
- Zhong Jiawei, Chen Jinzhu, Chen Limin Selective hydrogenation of phenol and related derivatives // Catal. Sci. Technol., V. 4, № 10, 2014, p. 3555–3569.
- 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, 2016, p. 63–68.
- Park, I., Kwon, M., Kang, K., Lee, J. S., Jaiwook, P. Rhodium and Iridium Nanoparticles Entrapped in Aluminum Oxyhydroxide Nanofibers: Catalysts for Hydrogenations of Arenes and Ketones at Room Temperature with Hydrogen Balloon // Full papers, V. 349, № 11–12, 2007, p. 2039–2047.
- 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, № 1, 2016.
- 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.
- Colloidal and nanosized catalysts in organic synthesis: XV. Gas-phase hydrogenation of alkenes catalyzed by supported nickel nanoparticles / Yu.V. Popov [at al.] // Russian Journal of General Chemistry. – 2016. – V. 86, № 12. – P. 2589–2593.
- Colloidal and Nanosized Catalysts in Organic Synthesis: XXIV. Study of Hydrogenation of Furan and Its Derivatives in the Presence of MgO-Supported Nickel and Cobalt Nanoparticles / Yu.V. Popov [at al.] // Russian Journal of General Chemistry. – 2020. – V. 90, № 6. P. 931–935.

**V. M. Mokhov¹, D. N. Nebykov¹, M. A. Lagutin¹, V. V. Shemet¹
N. A. Tankabekyan², A. V. Murzin¹**

NEW NICKEL CATALYSTS FOR THE CONTINUOUS PROCESS OF PHENOL HYDROGENATION

¹Volgograd State Technical University

²Volgograd State Medical University

Abstract: New supported nickel catalysts for the hydrogenation of phenol at atmospheric hydrogen pressure have been synthesized. It was found that the efficiency and stability of catalysts increases in proportion to the amount of active metal phase on their surface.

Keywords: phenol hydrogenation, catalysis.