

УДК 547.562.4+547-326+544.47
DOI: 10.35211/1990-5297-2025-12-307-45-51

Научная статья
Original article

В. М. Мохов, В. В. Шемет, А. О. Панов, А. А. Шурак, А. В. Лагутина

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ
АРОМАТИЧЕСКИХ ПРОСТЫХ ЭФИРОВ В ПРИСУТСТВИИ
НАНЕСЕННЫХ НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ**

Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия

✉ Анастасия Владимировна Лагутина, anastasia.razvalaeva@yandex.ru

Аннотация. Исследован процесс гидрирования эфиров фенола на нанесенных никелевых катализаторах при атмосферном давлении водорода. Показано, что процесс протекает преимущественно без гидрогенолиза связи углерод – кислород. Изучено влияние на конверсию и селективность температуры и избытка водорода.

Ключевые слова: гетерогенные катализаторы, никель, гидрирование эфиров

Благодарности: хромато-масс-спектрометрический анализ, сканирующая электронная микроскопия и элементный анализ катализаторов методом РФЭ выполнен на оборудовании Центра коллективного пользования «Физико-химические методы исследования» Волгоградского государственного технологического университета.

Финансирование: исследование выполнено за счет средств программы «Приоритет 2030», в рамках научного проекта № 30/646-24.

Для цитирования: Мохов В. М., Шемет В. В., Панов А. О., Шурак А. А., Лагутина А. В. Исследование процессов селективного гидрирования ароматических простых эфиров в присутствии нанесенных никелевых катализаторов. Известия ВолгГТУ. 2025; 12(307): 45–51. DOI: 10.35211/1990-5297-2025-12-307-45-51.

Информация об авторах:

Владимир Михайлович Мохов – д-р хим. наук, доцент кафедры ТОНС ВолгГТУ.

e-mail: tons@vstu.ru

Владислав Владиславович Шемет – инженер кафедры ТОНС ВолгГТУ.

e-mail: vladislav.shemet@yandex.ru

Александр Олегович Панов – старший преподаватель кафедры ТОНС ВолгГТУ.

e-mail: alexandropanov@gmail.com

Антон Анатольевич Шурак – старший преподаватель кафедры ПАХП ВолгГТУ.

e-mail: a-shurak2@mail.ru

Анастасия Владимировна Лагутина – ассистент кафедры ТОНС ВолгГТУ.

e-mail: anastasia.razvalaeva@yandex.ru

Вклад авторов:

В. М. Мохов – Определение цели работы, получение образцов катализаторов проведение экспериментов по установлению зависимостей активности катализаторов от условий проведения процессов.

В. В. Шемет – Получение образцов катализаторов, проведение экспериментов по определению первичной активности катализаторов.

А. О. Панов – Проведение обзора научно-технической литературы по тематике работы, написание литературного обзора.

А. А. Шурак – Форматирование текста статьи в соответствии с нормативными требованиями журнала.

А. В. Лагутина – Анализ результатов, написание литературного обзора, редактирование основного текста статьи.

Эфиры циклогексана – важные продукты органического синтеза, служащие сырьем для производства ароматизаторов, присадок к топливам, полупродуктов в синтезе фармацевтических препаратов [1; 2]. В качестве модельных соединений в исследованиях процессов получения биотоплива из растительного сырья, в частности – лигнина, используются анизол, гваякол и другие эфиры фенолов, причем ак-

цент делается как на гидрогенолиз их связи С-О с получением ароматических углеводов [3], так и циклогексана и его производных – циклогексанола или циклогексанона [4]. Так, авторами [5] было исследовано гидрирование анизол в присутствии нанесенных на различные носители никелевых катализаторов. Процесс проводился при 200 °С и давлении водорода 6 МПа в течение 2 ч. Наибольшая конвер-

сия анизол (100 %) была достигнута за 120 мин на катализаторе hie-Ni/ZSM-5 с селективностью по циклогексану 88,1 %.

Эксперименты по адсорбции показали, что анизол адсорбируется на кислотных центрах Al_2O_3 и при 200–300 °С приводит к его деметилированию. При 5 атм и 300 °С конверсия анизол составила 78 %. Процесс начинается с гидрирования кольца, за этим при 180 °С следует деметоксилирование эфира в циклогексан. При 5–12 атм циклогексан дегидрируется до бензола.

В работе [6] было оценено влияние добавки лантана на активность серии катализаторов $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в реакции гидрирования анизол. Эксперименты проводились при температуре 220 °С, начальном давлении водорода 3,5 МПа в течение 45 мин. Выход метоксициклогексана в этих условиях достигал 75 % при конверсии сырья до 100 %.

Селективное превращение ароматических эфиров в соответствующие алициклические соединения с сохранением фенильных и бензильных связей С-О было исследовано преимущественно в присутствии катализаторов на основе благородных металлов. Так, авторами [7] был разработан новый тип рутениевого нанокмпозита, иммобилизованного на углеродном носителе Ru@NDC . Процесс проводился в периодическом реакторе в среде изопропанола. При 1 МПа H_2 , 60 °С за 24 часа выход метоксициклогексана составил 94 %. Авторами [8] для селективного гидрирования анизол в метоксициклогексан были применены нанокластеры $\text{Rh}(0)$, стабилизированные полиоксоанионами тетрабутиламмония, путем восстановления прекатализатора $[\text{Bu}_4\text{N}]_5\text{Na}_3[(1,5\text{-COD})\text{Rh}\cdot\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Nb}_3\text{O}_{62}]$ водородом в пропиленкарбонате. Растворы нанокластеров $\text{Rh}(0)$ в пропиленкарбонате катализируют гидрирование анизол в мягких условиях (22–78 °С, 0,2–0,4 МПа H_2) в течение 22 часов с 91 %-ным выходом.

Авторы [9] исследовали каталитическую активность и селективность Ni-Cu катализато-

ров в процессе гидрирования с переносом водорода, в котором изопропанол использовался в качестве растворителя и донора водорода. Каталитические превращения анизол изучались в суб- и сверхкритическом спирте при 150 и 250 °С. Выходы метоксициклогексана достигали 48 % и 22 % при 250 и 150 °С соответственно.

Как видно, исследования гидрирования эфиров фенола проводились преимущественно в периодических условиях при повышенных давлениях. Таким образом, актуальной задачей является разработка доступных катализаторов, позволяющих получать продукты гидрирования ароматического кольца в эфирах фенолов в относительно мягких условиях. Ранее было установлено, что применение никелевых катализаторов, полученных методом химического восстановления, позволяет осуществлять процессы гидрирования функционализированных ароматических соединений, таких как фенол [10] и анилин [11] в непрерывном режиме при атмосферном давлении водорода.

Целью нашей работы являлось изучение работы разработанных нами никелевых катализаторов в реакциях гидрирования эфиров фенолов: их активности, селективности и стабильности.

В качестве катализаторов использованы никелевые катализаторы, полученные модифицированным методом нанесения-осаждения, в качестве осадителя – карбамид (табл. 1). В качестве модификаторов осаждения были использованы борная кислота и сульфат магния. Восстановление активной металлической фазы осуществлялось смесью гидразин гидрат боргидрид натрия в воде при 50–80 °С, осушка осуществлялась в реакторе при продувке водородом. В качестве субстратов использованы анизол (метоксибензол) и вератрол (1,2-диметоксибензол).

Реакция проводилась в реакторе вытеснения на неподвижном слое катализатора в интервале температур 100–160 °С при атмосферном давлении водорода.

Таблица 1

Загрузки $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и модификаторов на 5 г носителя ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)

Образец	$\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, г	$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, г	$\text{B}(\text{OH})_3$, г	$\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	25 % $\text{NH}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$, мл
I	5	2,5	1,25	–	–
II	5	2,5	1,25	5	–
III	10	12	3	–	100

Состав катализатора анализировался методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ), строение продуктов реакции определялось хромато-масс-спектрометрией (ГХ-МС).

Исследование процесса гидрирования анизол проводили в проточной каталитической установке на неподвижном слое катализатора в интервале температур 100–160 °С при атмосферном давлении при объемных расходах анизол и во-

дорода $GV(\text{анизол}) = 1,8$ мл/ч и $GV(\text{водород}) = 1\text{--}5$ л/ч соответственно на 5 г катализатора.

В ходе исследования реакции гидрирования анизол установлено на всех образцах катализаторов, что основным продуктом является метоксициклогексан (около 80 %, схема 1). Побочно протекает гидрогенолиз, преимущественно с разрывом связи $O-CH_3$ и образованием циклогексанола.

СХЕМА 1

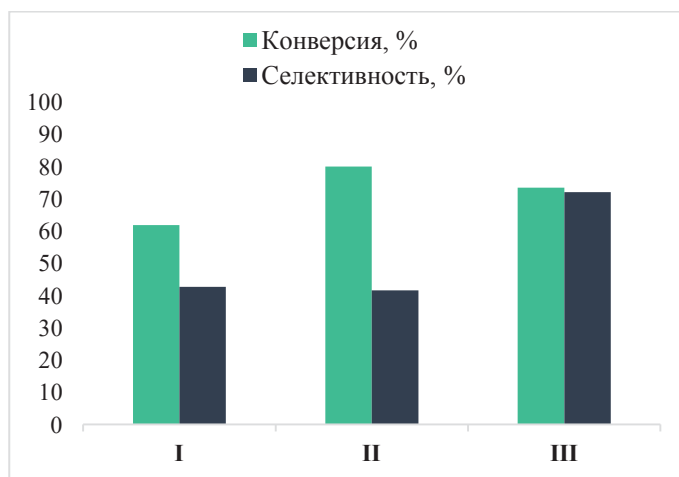
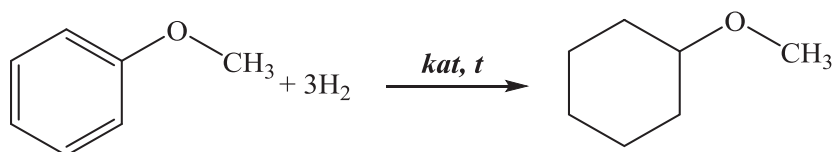


Рис. 1. Сравнение показателей работы образцов I–III в процессе гидрирования анизол. Условия проведения процесса: $t = 140$ °С, $GV(\text{водород}) = 4$ л/ч, $GV(\text{анизол}) = 1,8$ мл/ч, показания сняты после 3 ч от начала процесса

Сравнение показателей работы исследуемых катализаторов позволило выбрать образец III, показавший оптимальное соотношение селективности и конверсии сырья. В его присутствии проведены исследования зависимости конверсии анизол и селективности по реакции гидрирования от температуры и соотношению анизол: водород. Найдено, что конверсия анизол повышается с ростом температуры, в то время как селективность по метоксициклогексану снижается (рис. 2 и 3). Таким образом, для получения продуктов гидрогенолиза следует проводить процесс при температурах около 200 °С и выше.

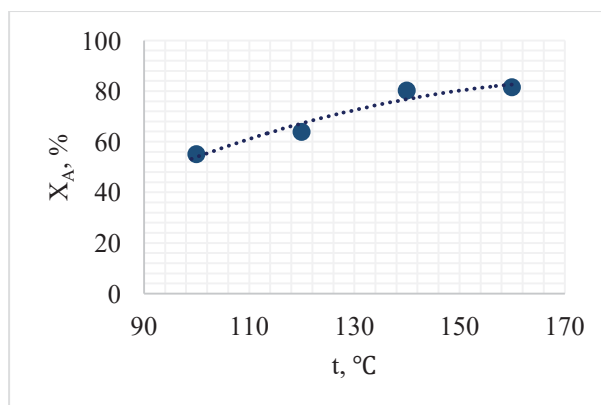


Рис. 2. Зависимость конверсии от температуры ($GV(\text{анизол}) = 1,8$ мл/ч, $GV(\text{водород}) = 4$ л/ч)

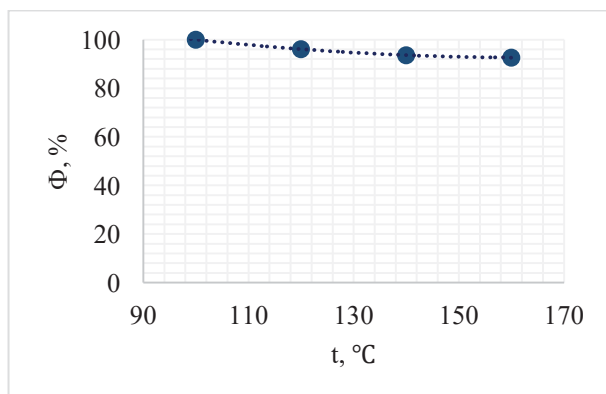


Рис. 3. Зависимость селективности от температуры ($G_{V(\text{анизол})} = 1,8$ мл/ч, $G_{V(\text{водород})} = 4$ л/ч)

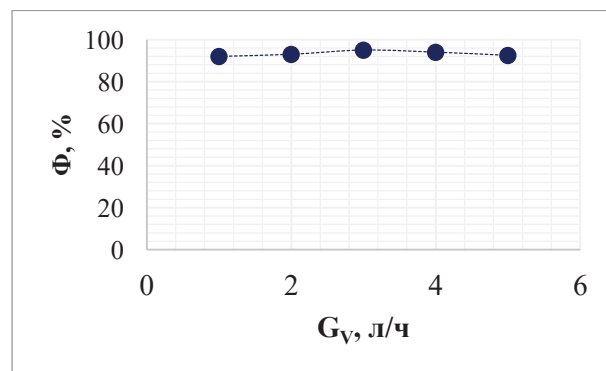


Рис. 5. Зависимость селективности от объемного расхода водорода (140 °C, $G_{V(\text{анизол})} = 1,8$ мл/ч)

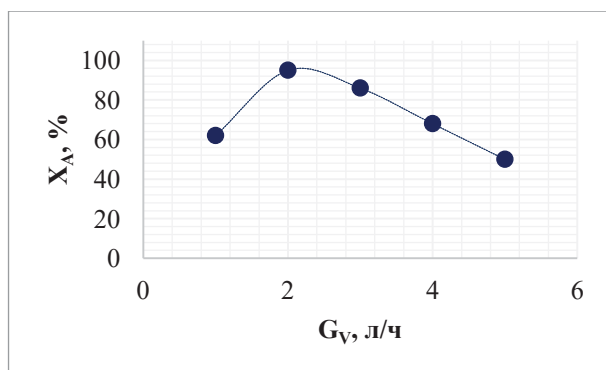


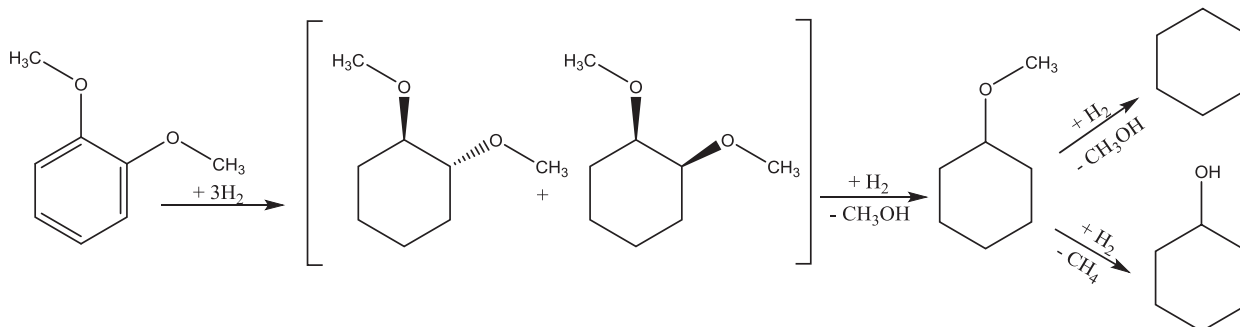
Рис. 4. Зависимость конверсии от объемного расхода водорода (140 °C, $G_{V(\text{анизол})} = 1,8$ мл/ч)

Исследование влияния расхода водорода при постоянной скорости подачи анизолу позволило найти оптимальное соотношение анизол:водород, позволяющее получать практически полную конверсию субстрата (рис. 4). Найденно, что селективность процесса в данных условиях практически не зависит от соотношения анизол:водород (рис. 5).

Далее, в присутствии образца катализатора III нами были проведены исследования процесса гидрирования вератрола в интервале температур 140–160 °C при атмосферном давлении.

При гидрировании вератрола была обнаружена его большая по сравнению с анизолом склонность к гидрогенолизу с образованием метанола (схема 2), причем первая метоксигруппа отщеплялась легче последующей (табл. 2).

СХЕМА 2



При этом основными продуктами реакции являются *цис*- и *транс*- изомеры 1,2-диметоксициклогексана с преобладанием первого.

Найдено, что влияние температуры в интервале 140–160 °C на селективность по продуктам и конверсию вератрола невелико.

Таблица 2

Результаты исследования гидрирования вератрола при $G_V(\text{вератрол}) = 1 \text{ мл/ч}$,
 $G_V(\text{водород}) = 5 \text{ л/ч}$

t, °C	X _A , %	Φ, %			
		цис-1,2-диметокси-циклогексан	транс-1,2-диметокси-циклогексан	метил-циклогексильный эфир	циклогексан
140	100	55	35	10	0
150	100	55	33	11	1
160	98	52	33	13	2

Таким образом, разработанные катализаторы на основе никеля позволяют достаточно селективно гидрировать ароматическое кольцо в эфирах моно- и двухатомных фенолов до эфиров циклогексанола, что позволяет их использование для получения данных и аналогичных соединений, применяемых в качестве компонентов топлива, отдушек и как растворителей в органическом синтезе.

Экспериментальная часть

Реакцию проводили в реакторе проточного типа в токе водорода при атмосферном давлении. Восстановленные катализаторы, загружали в реактор во влажном виде и прокачивали в токе водорода при 400 °C в течение 30 мин. Лабораторный реактор представляет из собой трубку из стали 12X18H10T с внутренним диаметром 9 мм, помещенный в электрическую печь с высотой зоны нагрева 30 см. Расход водорода регулировали генератором водорода ГВ-7.

Гидрирование анизол. На неподвижный слой никель-алюминиевого катализатора (5 г, фракция 1,0–1,5 мм), полученного по методике [12] при 140 °C непрерывно подают анизол с расходом 1,8 мл/ч и водород с расходом 2 л/ч. Выход продукта 86 %. Масс-спектр, ЭУ, 70 эВ, m/z : 114 $[M]^+$ (14), 85 (15), 82 (18), 71 (100), 58 (17), 55 (11), 41 (33).

Гидрирование вератрола. Аналогично, при 140 °C на катализатор непрерывно подают вератрол с расходом 1,8 мл/ч и водород с расходом 5 л/ч. Выход продукта 90 % (смесь *цис*- и *транс*- изомеров). Масс-спектр, ЭУ, 70 эВ, m/z : 145 (5), 144 $[M]^+$ (40), 112 (31), 97 (17), 94 (100), 82 (19), 71 (99), 58 (33), 45(39), 41 (50), 39 (17).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Patent WO2013167220A1, ИРК А61К 8/34, А61К 8/35, А61К 8/37, А61К 8/39, А61К 31/045, А61К 31/121, А61К 31/22, А61К 31/075, А01N 31/06, А01N 35/02, А01N 37/36. Use of cyclohexanol ethers having antimicrobial properties : № 2013001011 : Application 05.04.2013 : Publication 14.11.2013 / : T. Rudolph, S. Eisenberg. – 86 p.

2. Cyclohexyl ethers as fragrance compounds. 2001. Patent WO2002014253A1. Simon Ellwood, Jan Thomas Haines, Christopher Paul Newman C11B9/0034.

3. A Comprehensive Review of Catalytic Hydrodeoxygenation of Lignin Derived Phenolics to Aromatics / S. Dong, G. Feng // Molecules. – 2025. – V. 30, № 10. 2225. DOI : 10.3390/molecules30102225.

4. A review on recent trends in selective hydrodeoxygenation of lignin derived molecules / G. Jake [et al.] // RSC Sustainability. – 2023. – V. 7, № 1. – P. 1608–1633. DOI: 10.1039/d3su00232b.

5. Anisole Hydrodeoxygenation over Nickel-Based Catalysts: Influences of Solvent and Support Properties / M. Yusuf, G. Leeke, J. Wood // Energy & Fuels. – 2023. – V. 37, № 2. – P. 1225–1237. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.2c03734.

6. Effect of Ni Reducibility on Anisole Hydrodeoxygenation Activity in the La-Ni/ γ -Al₂O₃ Catalytic System / B. Pomeroy, T. Doxtator, J.E. Herrera, D. Pjontek // International Journal of Chemical Reactor Engineering. – 2020. – V. 18, № 2. 20190066 DOI: 10.1515/ijcre-2019-0066.

7. Cui, X., Surkus A. E., Junge K., Topf C., Radnik J., Krenschulte C., Beller M. Highly selective hydrogenation of arenes using nanostructured ruthenium catalysts modified with a carbon-nitrogen matrix / X. Cui, [et al.] // Nat Commun. – 2016. – V. 26, № 7. 11326 DOI: 10.1038/ncomms11326.

8. Anisole Hydrogenation with Well-Characterized Polyoxoanion- and Tetrabutylammonium-Stabilized Rh(0) Nanoclusters: Effects of Added Water and Acid, Plus Enhanced Catalytic Rate, Lifetime, and Partial Hydrogenation Selectivity / J. A. Widegren, R. G. Finke // Inorganic Chemistry. – 2002. – V. 41, № 6. – P. 1558–1572. – DOI: 10.1021/ic0109750.

9. Philippov, A., Nesterov, N., Pakharukova, V., Kozhevnikov, I., Martyanov, O. Advanced High-Loaded Ni–Cu Catalysts in Transfer Hydrogenation of Anisole: Unexpected Effect of Cu Addition / A. Philippov, [et al.] // Catalysts. – 2022. – V. 12, № 11. 1307. DOI: 10.3390/catal12111307.

10. Новые никелевые катализаторы для непрерывного процесса гидрирования фенола / В. М. Мохов [и др.] // Известия ВолгГТУ : научный журнал № 5 (288) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2024. – С. 48–52. DOI : 10.35211/1990-5297-2024-5-288-48-52

11. Изучение гидрирования анилина в присутствии наноструктурированных нанесенных никелевых катализаторов / Т. А. Корбачева [и др.] // Известия ВолгГТУ : научный журнал № 12 (295). – Волгоград, 2024. – С. 27–32. DOI : 10.35211/1990-5297-2024-12-295-27-32

12. Патент RU 2830160, МПК B01J 37/18, C07C 5/10, B01J 37/02, B01J 23/755, B01J 21/04, B82Y 30/00, B01J 37/08. Катализатор для гидрирования бензола и его гомологов : № 2024115509 : заявл. 06.06.2024 : опубл. 14.11.2024 / В. М. Мохов, Д. Н. Небыков, П. Е. Антонова, М. А. Лагутин, А. В. Развальяева. – 7 с.

REFERENCES

1. Use of cyclohexanol ethers having antimicrobial properties. 2013. Patent WO2013167220A1 Thomas Rudolph, Sylvia EISENBERG C07C43/196.
2. Cyclohexyl ethers as fragrance compounds. 2001. Patent WO2002014253A1. Simon Ellwood, Jan Thomas Haines, Christopher Paul Newman C11B9/0034.
3. A Comprehensive Review of Catalytic Hydrodeoxygenation of Lignin De-rived Phenolics to Aromatics / S. Dong, G. Feng // *Molecules*. – 2025. – V. 30, № 10. 2225. DOI : 10.3390/molecules30102225.
4. A review on recent trends in selective hydrodeoxygenation of lignin derived molecules / G. Jake [et al.] // *RSC Sustainability*. – 2023. – V. 7, № 1. – P. 1608-1633. DOI: 10.1039/d3su00232b
5. Anisole Hydrodeoxygenation over Nickel-Based Catalysts: Influences of Solvent and Support Properties / M. Yusuf, G. Leeke, J. Wood // *Energy & Fuels*. – 2023. – V. 37, № 2. – P. 1225-1237. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.2c03734.
6. Effect of Ni Reducibility on Anisole Hydrodeoxygenation Activity in the La-Ni/ γ -Al₂O₃ Catalytic System / B. Pomeroy, T. Doxtator, J.E. Herrera, D. Pjontek // *International Journal of Chemical Reactor Engineering*. – 2020. – V. 18, № 2. 20190066 DOI: 10.1515/ijcre-2019-0066.
7. 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 / X. Cui, [et al.] // *Nat Commun*. – 2016. – V. 26, № 7. 11326 DOI: 10.1038/ncomms11326.
8. Anisole Hydrogenation with Well-Characterized Polyoxoanion- and Tetrabutylammonium-Stabilized Rh(0) Nanoclusters: Effects of Added Water and Acid, Plus Enhanced Catalytic Rate, Lifetime, and Partial Hydrogenation Selectivity / J.A. Widegren, R.G. Finke // *Inorganic Chemistry*. – 2002. – V. 41, № 6. – P. 1558-1572. DOI: 10.1021/ic0109750
9. Philippov, A., Nesterov, N., Pakharukova, V., Kozhevnikov, I., Martyanov, O. Advanced High-Loaded Ni–Cu Catalysts in Transfer Hydrogenation of Anisole: Unexpected Effect of Cu Addition / A. Philippov, [et al.] // *Catalysts*. – 2022. – V. 12, № 11. 1307. DOI: 10.3390/catal12111307.
10. Novye nikelevye katalizatory dlya nepreryvnogo processa gidrirovaniya fenola / V. M. Mohov [i dr.] // *Izvestiya VolgGTU*. – 2024. – № 5 (288). – S. 48-52. DOI : 10.35211/1990-5297-2024-5-288-48-52.
11. Izuchenie gidrirovaniya anilina v prisutstvii nanostруктуриrovannykh nanesennykh nikelevykh katalizatorov / T. A. Korbacheva [i dr.] // *Izvestiya VolgGTU*. – 2024. – № 12 (295). – S. 27-32. DOI : 10.35211/1990-5297-2024-12-295-27-32.
12. Patent RU 2830160, MPK B01J 37/18, C07C 5/10, B01J 37/02, B01J 23/755, B01J 21/04, B82Y 30/00, B01J 37/08. Katalizator dlya gidrirovaniya benzola i ego gomologov : № 2024115509 : zayavl. 06.06.2024 : opubl. 14.11.2024 / V. M. Mohov, D.N. Nebykov, P.E. Antonova, M.A. Lagutin, A.V. Razvalaeva. – 7 s.

V. M. Mokhov, V. V. Shemet, A. O. Panov, A. A. Shurak, A. V. Lagutina

STUDY OF SELECTIVE HYDROGENATION OF AROMATIC ETHERS IN THE PRESENCE OF SUPPORTED NICKEL CATALYSTS

Volgograd State Technical University, Volgograd, Russia

✉ Anastasia V. Lagutina, anastasia.razvalaeva@yandex.ru

Abstract. The hydrogenation of phenol ethers on supported nickel catalysts under atmospheric hydrogen pressure was studied. It was shown that the process occurs predominantly without hydrogenolysis of the carbon-oxygen bond. The effects of temperature and excess hydrogen on conversion and selectivity were studied.

Keywords: heterogeneous catalysts, nickel, ether hydrogenation

Acknowledgments: Chromatographic mass spectrometry, scanning electron microscopy, and elemental analysis of the catalysts using X-ray diffraction were performed using the equipment of the Shared Use Center "Physicochemical Research Methods" of Volgograd State Technological University.

Funding: The study was supported by the Priority 2030 program, within the framework of research project No. 30/646-24.

For citation: Mokhov V. M., Shemet V. V., Panov A. O., Shurak A. A., Lagutina A. V. Study of selective hydrogenation processes of aromatic ethers in the presence of supported nickel catalysts. *Известия ВолГТУ*. 2025; 12(307): 45–51. DOI: 10.35211/1990-5297-2025-12-307-45-51.

Information about the authors:

Vladimir M. Mokhov – Dr. Sci. (Chem.), associate professor of the Department of Technology of Organic and Petrochemical Synthesis, VSTU.

e-mail: tons@vstu.ru

Vladislav V. Shemet – Engineer, Department of Technology of Organic and Petrochemical Synthesis, VSTU.

e-mail: vladislav.shemet@yandex.ru

Alexander O. Panov – Senior Lecturer, Department of Technology of Organic and Petrochemical Synthesis, VSTU.

e-mail: alexandropanov@gmail.com

Anton A. Shurak – Senior Lecturer, Department of Processes and Equipment for Chemical and Food Production, VSTU.

e-mail: a-shurak2@mail.ru

Anastasia V. Lagutina – assistant of the Department of Technology of Organic and Petrochemical Synthesis, VSTU.

e-mail: anastasia.razvalaeva@yandex.ru

Contributions of the authors:

Vladimir M. Mokhov – Defining the objective of the study, obtaining catalyst samples, and conducting experiments to determine the dependence of catalyst activity on process conditions.

Vladislav V. Shemet – Obtaining catalyst samples and conducting experiments to determine the primary activity of the catalysts.

Alexander O. Panov – Reviewing the scientific and technical literature on the topic of the study and writing the literature review.

Anton A. Shurak – Formatting the article in accordance with the journal's regulatory requirements.

Anastasia V. Lagutina – Analysis of results, writing the literature review, editing the main text of the article.

Статья поступила в редакцию – 10.11.2025, доработана – 14.11.2025, подписана в печать – 03.12.2025

The article was submitted – 10.11.2025, revised – 14.11.2025, accepted for publication – 03.12.2025