

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ МОНОМЕРОВ

УДК 547.551.1+544.478.41

DOI: 10.35211/1990-5297-2025-5-300-27-32

В. М. Мохов, Д. Н. Небыков, В. В. Шемет, М. А. Лагутин, Т. А. Корбачева

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ МОДИФИКАТОРОВ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ И СТАБИЛЬНОСТЬ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ ФЕНОЛА

Волгоградский государственный технический университет

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

Синтезированы новые нанесенные никелевые катализаторы для гидрирования фенола при атмосферном давлении водорода. Найдено, что при использовании для приготовления катализаторов карбамида, борной кислоты и четырехнатриевой соли ЭДТА в качестве модификаторов, эффективность и стабильность их работы в данном процессе возрастает.

Ключевые слова: гидрирование фенола, никель, катализ, циклогексанол

Гидрирование фенола до циклогексанола является важным промышленным процессом, играющим ключевую роль в производстве широкого спектра химических веществ. Основной целью гидрирования фенола является получение циклогексанола, который, в свою очередь, далее превращают в циклогексанон. Наиболее значимым применением циклогексанола является его использование в производстве полиамидов, в частности нейлона-6 и нейлона-6,6 через капролактam и адипиновую кислоту. Полиамиды находят большой спектр применения в самых разных отраслях, включая текстильную, автомобильную (для изготовления шин), а также в производстве инженерных пластиков и других материалов [1].

В настоящее время существуют несколько методов получения циклогексанола, а именно гидрирование фенола, окисление циклогексана и гидратация циклогексена. Наиболее распространенным промышленным методом является гидрирование фенола. При гидрировании фенола в присутствии водорода обычно используют никелевые катализаторы (никель Ренея, никель на носителях), но также могут применяться катализаторы на основе платины, палладия, рутения и родия. Данный метод является относительно недорогим и хорошо изученным процес-

сом. К недостаткам процесса можно отнести использование высоких давлений, что может способствовать образованию побочных продуктов, снижающих селективность реакции. [1].

Окисление циклогексана проводят в присутствии кислорода воздуха или других окислителей. В результате процесс приводит к образованию смеси циклогексанола и циклогексанона. В качестве катализаторов обычно используются соли кобальта или марганца. Реакция проводится при повышенных давлениях в температурном интервале 140–180 °С. Недостатками описанного метода является образование смеси циклогексанола и циклогексанона, которая требует дальнейшего разделения. Этот процесс является менее предпочтительным, чем гидрирование фенола, из-за низкой селективности [2].

Несмотря на то, что катализаторы на основе благородных металлов (Pd и Ru) широко применяются в процессе гидрирования фенола, их высокая стоимость ограничивает экономическую эффективность процесса. Альтернативным подходом является использование катализаторов на основе доступных переходных металлов, таких как никель, который также демонстрирует высокую каталитическую активность, в связи с чем разработка эффективных

и экологически безопасных каталитических систем на основе никеля приобретает важное значение [3].

Для получения катализаторов на основе никеля на носителе с высокой активностью были разработаны некоторые подходы и методы, в которых водные хелатные комплексы металлов и органические предшественники никеля наносятся на носитель методом влажной пропитки и непосредственно восстанавливаются водородом без прокалывания на воздухе. Процесс селективного гидрирования фенола до циклогексанола проводили в жидкой фазе при низких температурах и давлении. Катализатор с содержанием 10 % Ni/SiO₂ продемонстрировал превосходную конверсию фенола – 100 % и высокую селективность по циклогексанолу – 100 %. Также катализатор проявляет высокую активность после 8 циклов повторного использования. Кроме того, катализатор может так же использоваться в процессах селективного гидрирования различных производных фенола [4].

Авторы [4] изучали гидрирование фенола в сверхкритическом диоксиде углерода (scCO₂) в очень мягких условиях реакции при температуре 50–80 °C над Al-MCM-41 на основе палладия (содержание металла ~ 1 %). В результате исследования доказано, что палладиевый катализатор обладает высокой активностью и способствует селективному образованию циклогексанола ~ 98 %. Кроме того, было обнаружено, что соотношение CO₂/Al₂O₃ также является важным параметром для повышения эффективности катализатора, поскольку оно демонстрирует значительное увеличение конверсии фенола с 20,6 % до 98,4 %. В аналогичных условиях реакцию гидрирования фенола также проводили с использованием родия, нанесенного на Al-MCM-41. В отличие от палладиевого катализатора, была получена смесь циклогексанола 57,8 % и циклогексанола 42,2 %.

Лэй и др. в работе [5] синтезировали катализатор Ni-Co/Si-Ti для гидрирования фенола с целью получения циклогексанола и обнаружили, что добавление Ti способствует образованию активных центров Co^{δ+}-O-Ti³⁺, обеспечивающих 98,2 % конверсии фенола с почти 100 %-ной селективностью по циклогексанолу при 100 °C и давлении 1 МПа.

Авторы работы [5] исследовали цеолит ZSM-5, который обрабатывали азотной кислотой, что в результате приводит к частичной деалюминизации с образованием дефектных участков Si-OH (D-ZSM). Затем на цеолит D-ZSM

наносили никель путем пропитки с последующим прямым восстановлением (Ni/D-ZSM). Многочисленные исследования показали, что равномерное распределение активных участков никеля достигается за счет образования прочных связей между никелем и дефектами Si-OH в цеолите. При гидрировании фенола высокодисперсные активные центры никеля способствуют адсорбции и переносу активного водорода. Было доказано, что при умеренном снижении количества кислотных центров и уникальной координационной среде никеля разработанный катализатор Ni/D-ZSM обеспечивает относительно низкую адсорбцию циклогексанола, тем самым ограничивая вторичное дегидрирование циклогексанола с образованием циклогексана. Данный катализатор после 48 часовой обработки кислотой обеспечивает выход по циклогексанолу 95,9 %. Реакцию проводили в течении двух часов при температуре 150 °C.

Разработан катализатор для гидрирования фенола, представляющий собой наночастицы никеля, нанесенные на микрочастицы чистого углерода. Использование данного катализатора позволило достичь полной конверсии фенола и получить циклогексанол с высокой селективностью. Реакцию гидрирования фенола проводили в течение двух часов в атмосфере аргона и водорода с объемным соотношением 4 : 1. Выход по циклогексанолу составил 96 %. Недостатком данного катализатора является необходимость проводить процесс в периодических условиях при повышенных температурах и давлении [6].

В работе [7] авторы исследовали кобальт-никелевый катализатор, иммобилизованный в N-легированной углеродной матрице. Катализатор обеспечивает значительно более высокий выход по циклогексанолу – 99,9 % при гидрировании фенола. Реакцию проводили в автоклаве, в течение 12 ч при температуре 100 °C и давлении 8 атм. В автоклав загружали 0,2 ммоль фенола, 3 мл изопропилового спирта и 40 % (мол.) катализатора по металлу.

Таким образом, вышеописанные методы получения циклогексанола имеют некоторые недостатки. Существующие катализаторы селективного гидрирования фенола до циклогексанола на основе палладия и рутения в основном используются для периодического процесса, а также являются дорогостоящими металлами. Процесс непрерывного гидрирования фенола на доступном и относительно недорогом никелевом катализаторе требует повышенного давления и большого избытка водорода.

Ранее нами было обнаружено, что наноструктурированные нанесенные никелевые катализаторы, полученные методом химического восстановления, проявляют высокую эффективность в процессах гидрирования фенола при атмосферном давлении [8]. Также было установлено, что стабильность и эффективность работы никелевых катализаторов может повышаться за счет получения предшественника катализатора модифицированным методом нанесения-осаждения с использованием карбамида в качестве осадителя и борной кислоты и ЭДТА- Na_4 в качестве модификаторов поверхности [9].

Целью данного исследования являлось изучение активности и селективности нанесенных на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ металлических катализаторов на основе никеля, полученных восстановлением предшественника смесью борогидрида натрия и гидразин-гидрата, в непрерывном процессе гидрирования фенола и его гомологов при атмосферном давлении водорода, а также изуче-

ние влияния способа приготовления катализатора на его эффективность и стабильность.

Исследование проводили на лабораторной проточной каталитической установке Paгг 5400 Tubular Reactor System при атмосферном давлении водорода, загрузке катализатора 1 г, расходе субстрата 1,8 мл/ч и расходе водорода 1,26–5,27 л/ч. Состав полученных катализаторов анализировался методом ГЖХ, строение получаемых соединений подтверждалось методом хромато-масс-спектрометрии.

Катализаторы получали модифицированным методом нанесения-осаждения с применением в качестве осадителя карбамида, а в качестве модификаторов – борной кислоты и тетранатриевой соли ЭДТА.

Было изготовлено три образца катализаторов, отличающихся содержанием никеля, модификаторов и осадителей, данные по количеству компонентов для приготовления предшественника катализатора представлены в таблице.

Содержание компонентов в растворе предшественнике для трех образцов катализатора

Компоненты раствора предшественника	Образцы катализатора, содержание компонентов в растворе предшественнике (г) на 5 г носителя ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)		
	I	II	III
Гексагидрат хлорида никеля ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	5	1	5
Карбамид ($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$)	2,5	2,5	2,5
Борная кислота (H_3BO_3)	–	1,25	1,25
(ЭДТА- Na_4)	–	–	0,1

Восстановление активной металлической фазы полученных предшественников катализаторов проводили смесью водного раствора тетрагидробората натрия и гидразин гидрата при 90 °С с последующим термолизом в восстановительной

среде при температуре 450 °С в течение часа.

Сравнение эффективности работы полученных катализаторов проводилось при температуре 140 °С на примере гидрирования фенола. Полученные результаты представлены на рис. 2.

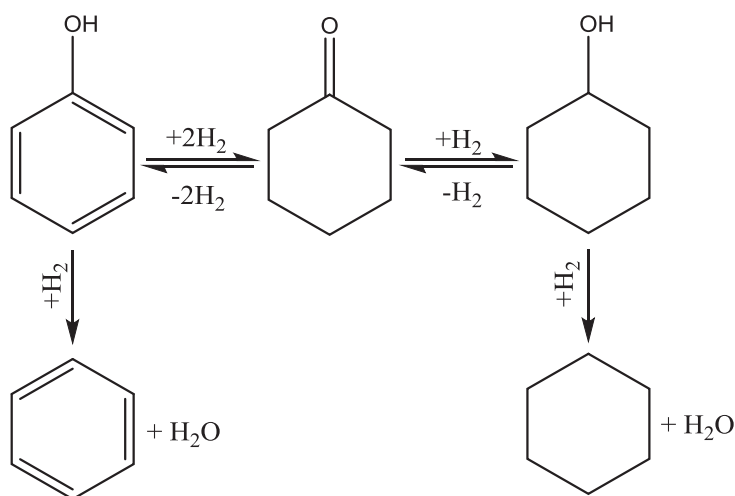


Рис. 1. Предполагаемая схема гидрирования фенола

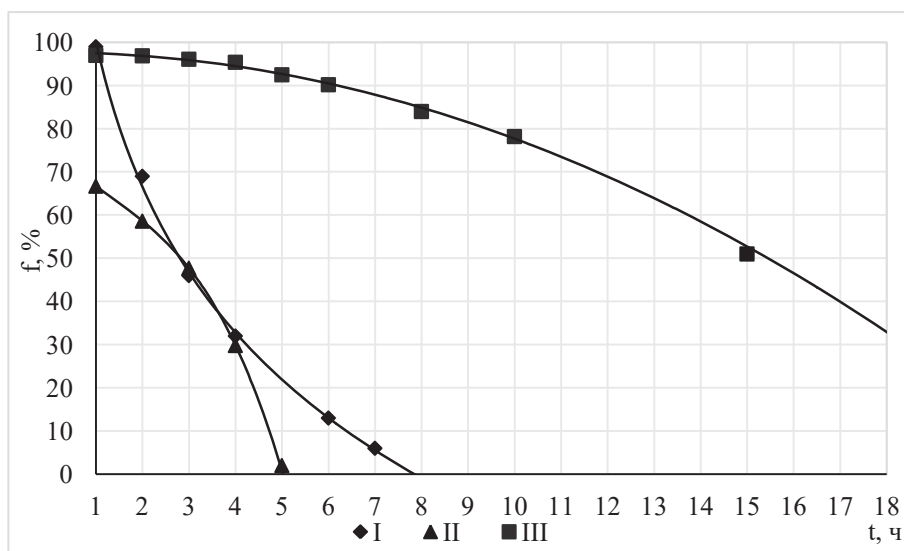


Рис. 2. График стабильности катализаторов при проведении процесса гидрирования фенола

Образцы катализаторов *II* и *III* продемонстрировали конверсию фенола 100 % и селективность 97–99 % по циклогексанолу при температуре 140 °С. Однако ни один из образцов не показал требуемый уровень стабильности (отсутствие падения выхода продукта в течение 10 и более часов работы).

Из полученных результатов можно сделать вывод, что использование карбамида в качестве модификатора, при приготовлении катализаторов для проведения процесса гидрирования фенола, значительно повышает их эффективность по сравнению с катализаторами, приготовленными без использования модификаторов, вероятно это связано с образованием более геометрически разнообразной структурой, составляемой частицами никеля на поверхности носителя, и увеличением поверхности носителя, доступной для высаживания частиц никеля за счет взаимодействия карбамида с $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [9].

Также установлено, что использование в сочетании с карбамидом борной кислоты и ЭДТА- Na_4 в качестве модификаторов, позволяет еще больше повысить эффективность и стабильность катализаторов даже при снижении содержания металла, что видно из результатов сравнения образцов катализаторов *I* и *II*. Предположительно данный эффект может быть связан с более равномерным распределением активных частиц металла под действием борной кислоты и тетранатриевой соли ЭДТА- Na_4 , что, в свою очередь, способствует образованию большего количества меньших по размеру агрегатов активных частиц никеля и соответ-

ственно большей площади активной поверхности катализатора [10].

Однако помимо повышения стабильности и активности модифицированных катализаторов, по сравнению с их немодифицированными версиями [8], наблюдается появление реакции деоксигенирования, приводящей к образованию циклогексана. Но, несмотря на это, производительность полученных катализаторов по циклогексанолу превышает производительность немодифицированных катализаторов в два раза.

Таким образом, авторами был установлен путь дальнейшей модернизации катализаторов гидрирования фенола.

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 450 °С непосредственно перед реакцией в течение 1 часа. После подготовки катализатора в реактор при заданной температуре дозировали исходный субстрат и требуемое количество водорода прямотоком сверху вниз.

Гидрирование фенола

На образец катализатора **I** подается водород с удельным расходом 5270 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 спустя два часа работы составила 69,5 % а селективность по циклогексанолу 99,2 %. Спустя еще два часа конверсия фенола упала до 32,2 %.

На образец катализатора **II** подается водород с удельным расходом 5270 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 спустя два часа работы составила 75 %, а селективность по циклогексанолу 92 %, остальные 5,7 % – циклогексанон и 2,3 % циклогексан. После еще двух часов конверсия фенола упала до 32,6 %.

На образец катализатора **III** подается водород с удельным расходом 5270 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 спустя два часа работы составила 100 %, а селективность по циклогексанолу 96,9 % остальные 3,1 % – циклогексанон. Спустя еще четыре часа работы конверсия фенола упала до 92,4 %. После еще четырех часов работы конверсия фенола снизилась до 78,5 %.

Масс-спектры соединений в катализате:

Масс-спектр циклогексанола, m/e (I_{отн}, %): 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).

Масс-спектр циклогексанона, m/e (I_{отн}, %): 98 (38,3) [M+], 83 (6,5), 69 (24,1), 55 (100), 42 (86,1), 39 (51,9), 28 (30,4), 15 (2,8).

Масс-спектр циклогексана, m/e (I_{отн}, %): 86 (0,2) [M+], 85 (5,8), 84 (81), 83 (5,1), 69 (31,2), 56 (99,9), 55 (39,3), 54 (5,1), 43 (9,5), 42 (20,2), 41 (50,1), 39 (24,6), 29 (5), 27 (12,1).

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. Березин, И. В. Окисление циклогексана / И. В. Березин, Е. Т. Денисов, Н. М. Эмануэль. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1962.
3. He, J. Highly selective hydrogenation of phenol to cyclohexanol over nano silica supported Ni catalysts in aqueous medium / J. He et al. // Molecular Catalysis. – 2017. – Т. 440. – С. 87–95.
4. Chatterjee, M. Hydrogenation of Phenol in Supercritical Carbon Dioxide Catalyzed by Palladium Supported on Al-MCM-41: A Facile Route for One-Pot Cyclohexanone

Formation / M. Chatterjee et al. // Advanced Synthesis & Catalysis. – 2009. – Т. 351. – № 11–12. – P. 1912–1924.

5. Guo, L. Hydrogenation of phenol by defective ZSM-5 supporting Ni catalyst to produce cyclohexanol / L. Guo et al. // Fuel. – 2024. – Т. 366. – P. 131384.

6. Zhao, Z. The influence of carbon supports and their surface modification on aqueous phase highly selective hydrogenation of phenol to cyclohexanol over different Ni/carbon catalysts / Z. Zhao et al. // Carbon. – 2023. – Т. 213. – P. 118227.

7. Li, A. Highly selective hydrogenation of phenol to cyclohexanol over MOF-derived non-noble Co-Ni@ NC catalysts / A. Li et al. // Chemical Engineering Science. – 2017. – Т. 166. – P. 66–76.

8. Новые никелевые катализаторы для непрерывного процесса гидрирования фенола / В. М. Мохов, Д. Н. Небыков, М. А. Лагутин, В. В. Шемет, Н. А. Танкабекян, А. В. Мурзин // Известия ВолгГТУ : научный журнал № 5 (288) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2024. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»). – С. 48–52.

9. Коллоидные и наноразмерные катализаторы в органическом синтезе: XXVI. Алкилирование аминов спиртами при катализе нанесенными на гамма-Al₂O₃ наночастицами никеля и меди / Д. Н. Небыков, А. О. Панов, А. В. Развальяева, С. Е. Латышова, В. М. Мохов // Журнал общей химии. – 2023. – Т. 93, № 8. – С. 1151–1161.

10. Коллоидные и наноразмерные катализаторы в органическом синтезе: XXV. Восстановительное алкилирование нитроаренов спиртами в присутствии нанесенного медного нанокатализатора / Д. Н. Небыков, А. В. Развальяева, А. О. Панов, С. Е. Латышова, В. М. Мохов // Журнал общей химии. – 2023. – Т. 93, № 3. – С. 331–337.

REFERENCES

1. Shujkin, N. I. Kataliticheskoe gidrirovaniye fenolov / N. I. Shujkin, L. A. Jerivanskaja // Uspehi Himii, 1960. – Т. 29, Vyp. 5. – S. 648–668.
2. Berezin, I. V., Denisov E. T., Jemanujel' N. M. Okislenie ciklogeksana. – Izd-vo Mosk. un-ta, 1962.
3. He, J. et al. Highly selective hydrogenation of phenol to cyclohexanol over nano silica supported Ni catalysts in aqueous medium // Molecular Catalysis, 2017. – Т. 440. – S. 87–95.
4. Chatterjee, M. et al. Hydrogenation of Phenol in Supercritical Carbon Dioxide Catalyzed by Palladium Supported on Al-MCM-41: A Facile Route for One- Pot Cyclohexanone Formation // Advanced Synthesis & Catalysis, 2009. – Т. 351. – № 11–12. – S. 1912–1924.
5. Guo, L. et al. Hydrogenation of phenol by defective ZSM-5 supporting Ni catalyst to produce cyclohexanol // Fuel, 2024. – Т. 366. – S. 131384.
6. Zhao, Z. et al. The influence of carbon supports and their surface modification on aqueous phase highly selective hydrogenation of phenol to cyclohexanol over different Ni/carbon catalysts //Carbon, 2023. – Т. 213. – S. 118227.
7. Li, A. et al. Highly selective hydrogenation of phenol to cyclohexanol over MOF-derived non-noble Co-Ni@ NC catalysts // Chemical Engineering Science, 2017. – Т. 166. – S. 66–76.
8. Novye nikel'evye katalizatory dlja nepreryvnogo processa gidrirovaniya fenola / V. M. Mohov, D. N. Nebykov, M. A. Lagutin, V. V. Shemet, N. A. Tankabekjan, A. V. Murzin // Izvestija VolgGTU. Ser. Himija i tehnologija jelementoorganicheskikh monomerov i polimernyh materialov. – Volgograd, 2024. – № 5 (288). – P. 48–52.

9. Kolloidnye i nanorazmernye katalizatory v organicheskom sinteze: XXVI. Alkilirovanie aminov spirtami pri katalize nanesennymi na gamma-Al₂O₃ nanochasticami nikelja i medi / D. N. Nebykov, A. O. Panov, A. V. Razvaljaeva, S. E. Latyshova, V. M. Mohov // Zhurnal obshhej himii. – 2023. – T. 93, № 8. – P. 1151–1161.

10. Nebykov, D. N., Razvalyaeva A. V., Panov A. O., Latyshova S. E., Mokhov V. M. Colloidal and nanosized catalysts in organic synthesis: XXV. Reductive alkylation of nitroarenes with alcohols in the presence of a supported copper nanocatalyst Russian journal of general chemistry, 2023. – V. 93, N. 3. – P. 457–462.

V. M. Mokhov, D. N. Nebykov, V. V. Shemet, M. A. Lagutin, T. A. Korbacheva

STUDY OF THE MODIFIERS INFLUENCE ON THE EFFICIENCY AND STABILITY OF PHENOL HYDROGENATION CATALYSTS

Volgograd State Technical University

Abstract. New supported nickel catalysts for phenol hydrogenation at atmospheric hydrogen pressure were synthesized. It was found that when using urea, boric acid and 4-sodium EDTA as modifiers for the preparation of catalysts, the efficiency and stability of their operation in this process increases.

Keywords: phenol hydrogenation, nickel, catalysis, cyclohexanol