

УДК 544.473+544.478.41

## СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРИРОВАНИЯ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ РАЗЛИЧНЫХ КЛАССОВ НА ГРАНУЛИРОВАННЫХ МЕТАЛЛО-ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ $\text{Me}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ( $\text{Me} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cu}$ )

© 2025 г. А. Л. Нуждин\*, М. В. Бухтиярова, В. П. Пахарукова,  
П. В. Александров, С. О. Утьева, Г. А. Бухтиярова

Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск, 630090 Россия

\*E-mail: [anuzhdin@catalysis.ru](mailto:anuzhdin@catalysis.ru)

Поступила в редакцию 16.09.25 г.  
После доработки 07.10.2025 г.  
Принята к публикации 20.10.2025 г.

Исследовано гидрирование карбонильных соединений различных классов на никелевом, кобальтовом и медном катализаторах (содержание активного металла ~10 мас.%), нанесенных на гранулированный  $\gamma$ -оксид алюминия, в проточном режиме. Показано, что на поверхности оксида алюминия частицы  $\text{NiO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и  $\text{CuO}$  находятся в высокодисперсной форме (методом РФА). Найдено, что никелевый и кобальтовый катализаторы обеспечивают гидрирование 2-гептанона и *n*-октаналя до соответствующих спиртов. Однако реакции с участием ароматических альдегидов и кетонов на этих же катализаторах протекают с низкой селективностью вследствие гидрирования ароматического кольца и/или гидрогенолиза  $\text{C}-\text{O}$ -связи. В то же время катализатор  $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  позволяет осуществить высокоселективное гидрирование всех типов карбонильных соединений.

**Ключевые слова:** гранулированные катализаторы, гидрирование, карбонильные соединения, проточный реактор,  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$

DOI: 10.7868/S3034562625060061

Одним из основных способов получения спиртов, широко используемых в народном хозяйстве, является каталитическое гидрирование соответствующих карбонильных соединений [1–5]. С практической точки зрения интерес представляют гетерогенные катализаторы на основе благородных металлов [6], использование которых в гранулированном виде позволяет реализовать непрерывные процессы синтеза органических соединений в проточных реакторах.

В реакциях гидрирования карбонильных соединений широко используются катализаторы на основе  $\text{Ni}$ ,  $\text{Co}$  и  $\text{Cu}$ , нанесенные на алюмооксидные носители [1–5, 7]. Такие системы могут быть приготовлены осаждением активного компонента на сформированный твердый носитель, а также пропиткой носителя растворами солей или комплексных соединений. Наиболее

распространенный метод приготовления катализаторов  $\text{Me}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{Me} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cu}$ ) основан на пропитке носителя водными растворами нитратов солей [8–10]. Однако прокаливание прекурсоров подобных катализаторов в окислительной или инертной атмосфере приводит к спеканию частиц активного компонента, что способствует снижению дисперсности [9, 10]. Одним из перспективных подходов для формирования на поверхности гранул  $\text{Al}_2\text{O}_3$  наночастиц металла в высокодисперсном состоянии является использование в качестве предшественника активного компонента аммиачно-карбонатных комплексов [11–15].

Цель данной работы — изучение реакции гидрирования карбонильных соединений различного строения в проточном режиме на гранулированных катализаторах  $\text{Me}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{Me} = \text{Ni}$ ,

Co, Cu), приготовленных пропиткой носителя из растворов аммиачно-карбонатных комплексов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Реактивы и материалы.** В работе были использованы следующие карбонильные соединения производства бельгийской фирмы Acros Organics BVBA: *n*-октаналь (99%), *n*-метилбензальдегид (99%), 2-гептанон (98%), фурфурол (99%) и ацетофенон (98%). В качестве растворителя и внутреннего стандарта применяли изопропанол (ос. ч., АО Реахим) и *n*-декан (99%, Acros Organics BVBA) соответственно. Для приготовления катализатора использовали никель(II) углекислый основной (ч., АО Вектон), кобальт(II) углекислый основной (ч., АО Вектон), медь(II) углекислая основная (ч., АО Вектон), аммоний углекислый (х. ч.), аммиак водный (ос. ч., 25%) и  $\gamma$ -оксид алюминия (ЗАО Нижегородские сорбенты).

**Приготовление катализаторов.** В качестве носителя для всех катализаторов использовали гранулы  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $S_{\text{БЭТ}} = 173 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $V_{\text{пор}} = 0,90 \text{ см}^3/\text{г}$ ) с поперечным сечением 1,25 мм и длиной 2–5 мм.

Катализаторы Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> готовили методом пропитки по влагоемкости гранул носителя раствором аммиачно-карбонатного комплекса никеля и меди соответственно [11–13]. На первой стадии получали раствор аммиачно-карбонатного комплекса металла. В концентрированном растворе аммиака (25 мас.%) растворяли карбонат аммония при постоянном перемешивании с последующим добавлением основного карбоната соответствующего металла (никеля или меди). Раствор перемешивали при температуре 30°C до полного растворения соединений металла. Гранулированный  $\gamma$ -оксид алюминия пропитывали раствором аммиачного комплекса при комнатной температуре. Оба пропитанных носителя сушили в течение 16 ч при температуре 140°C. Высушенные образцы Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> прокаливали в проточном трубчатом реакторе в потоке воздуха при 350 и 450°C соответственно в течение 4 ч (нагрев 4°C/мин, объемная скорость подачи воздуха 1000 ч<sup>-1</sup>).

Катализатор Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> готовили методом испарения аммиака в ротационном испарителе путем нанесения активного компонента из аммиачно-карбонатного комплекса кобальта

на гранулированный носитель  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при повышенной температуре [14, 15]. Такая методика использовалась ввиду низкой растворимости основного карбоната кобальта. На первой стадии карбонат аммония растворяли в приемной колбе, содержащей дистиллированную воду и концентрированный раствор аммиака (25 мас.%), а затем при постоянном перемешивании добавляли основной карбонат кобальта (6,75 г). Раствор перемешивали при температуре 55°C в течение 2 ч, при этом цвет постепенно менялся с золотисто-коричневого на красно-оранжевый, что указывает на окисление комплекса  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  до комплекса  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  [16]. Затем в приемную колбу добавляли гранулы  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (20,0 г). В колбе ротационного испарителя температуру раствора увеличили до 100°C для его постоянного кипения. В ходе синтеза раствор становился бесцветным в результате полного разложения комплекса. Гранулы, в свою очередь, приобретали темно-коричневый цвет, что указывает на формирование гидроксидов кобальта на поверхности носителя. Пропитанный носитель сушили при 100°C в течение 16 ч и затем прокаливали в проточном трубчатом реакторе в потоке воздуха при 200°C в течение 4 ч (скорость нагрева 4°C/мин, объемная скорость подачи воздуха 1000 ч<sup>-1</sup>).

**Физико-химические методы исследования.** Химический анализ на содержание Ni, Co и Cu выполняли с применением оптического эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой Optima 4300 DV (Perkin Elmer, США).

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре STOE STADI MP (STOE, Германия) с использованием  $\text{MoK}_\alpha$ -излучения ( $\lambda = 0,7093 \text{ \AA}$ ). Измерения проводили сканированием в интервале углов 2°–40° с шагом 0,015° по 2 $\theta$ . Средний размер кристаллитов (области когерентного рассеяния, ОКР) оценивали с использованием уравнения Шеррера.

Температурно-программируемое восстановление (ТПВ) оксидных предшественников катализаторов водородом было проведено в кварцевом реакторе диаметра 5 мм на Хемосорбе («Неосиб», Россия). Перед анализом 0,1 г образца (фракцию 0,25–0,5 мм) помещали в реактор и нагревали в потоке азота при 200°C в течение 1 ч. H<sub>2</sub>-ТПВ анализ был проведен в потоке 10% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (30 мл/мин) со скоростью нагрева

10°C/мин от 100 до 900°C. Поглощение водорода определяли с помощью детектора по теплопроводности.

**Каталитические свойства.** Тестирование гранулированных катализаторов осуществляли в проточном реакторе с внутренним диаметром 12 мм и длиной изотермичной зоны 250 мм. Навеску катализатора массой 4,0 г (объем ~5 см<sup>3</sup>) разбавляли 25 см<sup>3</sup> инертного карбида кремния (фракция 1,4–1,7 мм); им же заполняли остальной объем реактора для улучшения изотермичности каталитического слоя, а также для более равномерного перемешивания водород–жидкость.

Реакцию проводили с использованием реакционных смесей, содержащих 0,2М карбонильного соединения, и *n*-декан (внутренний стандарт) в изопропанол при температуре 95–115°C, давлении 1,0 МПа, скорости подачи реакционной смеси 80 мл/ч и скорости подачи H<sub>2</sub> 90 мл/мин (мольном соотношении H<sub>2</sub>/субстрат = 15, объемная скорость подачи H<sub>2</sub> ~1000 ч<sup>-1</sup>). Рабочее давление в системе поддерживали регулятором давления «до себя».

Перед проведением эксперимента никелевый катализатор (4,0 г) восстанавливали *in situ* в потоке H<sub>2</sub> при атмосферном давлении и температуре 400°C в течение 4 ч. Скорость подъема температуры составляет 2,5°C/мин, расход H<sub>2</sub> ~1000 ч<sup>-1</sup>. Кобальтовый и медный образцы восстанавливали при температуре 500 и 250°C соответственно при аналогичной скорости нагрева, расходе водорода и длительности.

Восстановленные катализаторы охлаждали в токе H<sub>2</sub> до рабочей температуры, после чего подавали изопропанол. После установления заданной температуры и давления в реакторе стандарт заменяли на реакционную смесь, считая данный момент отправной точкой эксперимента. Отбор продуктов реакции проводили каждые 30 мин; конверсию и селективность определяли путем усреднения результатов анализа проб, отобранных в диапазоне 2–4 ч от начала эксперимента.

Продукты реакции анализировали методом ГХ, используя газовый хроматограф Agilent 6890N (Agilent, США), снабженный капиллярной колонкой HP 1-MS (длина 30 м, внутренний диаметр — 0,32 мм, толщина пленки — 1,00 мкм) и пламенно-ионизационным детектором. Иден-

тификацию продуктов осуществляли методом газовой хроматографии–масс-спектрометрии. Конверсию (*X*) и селективность (*S*) рассчитывали по формулам:

$$X = \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \times 100\%,$$

$$S = \frac{A}{\sum A_i} \times 100\%,$$

где *C*<sub>0</sub> и *C* — исходная и конечная концентрация реагента, *A* — площадь пика спирта и  $\sum A_i$  — сумма площадей пиков всех продуктов реакции.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Физико-химические свойства катализаторов

По данным химического анализа, катализаторы Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> содержали 11,4, 11,2 и 9,2 мас.% активного компонента соответственно. На рентгенограммах образцов, приведенных на рис. 1, присутствуют интенсивные рефлексы, относящиеся к метастабильной фазе оксида алюминия γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (PDF# 00-029-0063). Рентгенограмма Ni-содержащего катализатора также содержит дополнительные рефлексы, характерные для кристаллической фазы оксида никеля NiO (PDF# 047-1049) с размером ОКР ~3,0 нм (рис. 1а).

Дифракционная картина Co-содержащего катализатора содержит сильно уширенные рефлексы, относящиеся к фазе оксида кобальта Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (PDF# 43-1003), средний размер ОКР которой составляет 4,0 нм (рис. 1б). Наличие фазы Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> явно видно на разностной кривой, представляющей разность интенсивностей сигналов на рентгенограммах катализатора Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и носителя Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

На рентгенограмме Cu-содержащего образца зафиксированы слабые и уширенные пики, относящиеся к фазе оксида меди CuO (PDF# 00-045-0937), средний размер ОКР которой составляет 4,5 нм (рис. 1в).

Методом температурно-программируемого восстановления водородом (H<sub>2</sub>-ТПВ) была изучена способность к восстановлению нанесенных оксидов Ni, Co и Cu — предшественников катализаторов. Так, на H<sub>2</sub>-ТПВ кривой Ni-содержащего образца присутствуют два пика, относящиеся к разным формам оксида никеля (рис. 2).

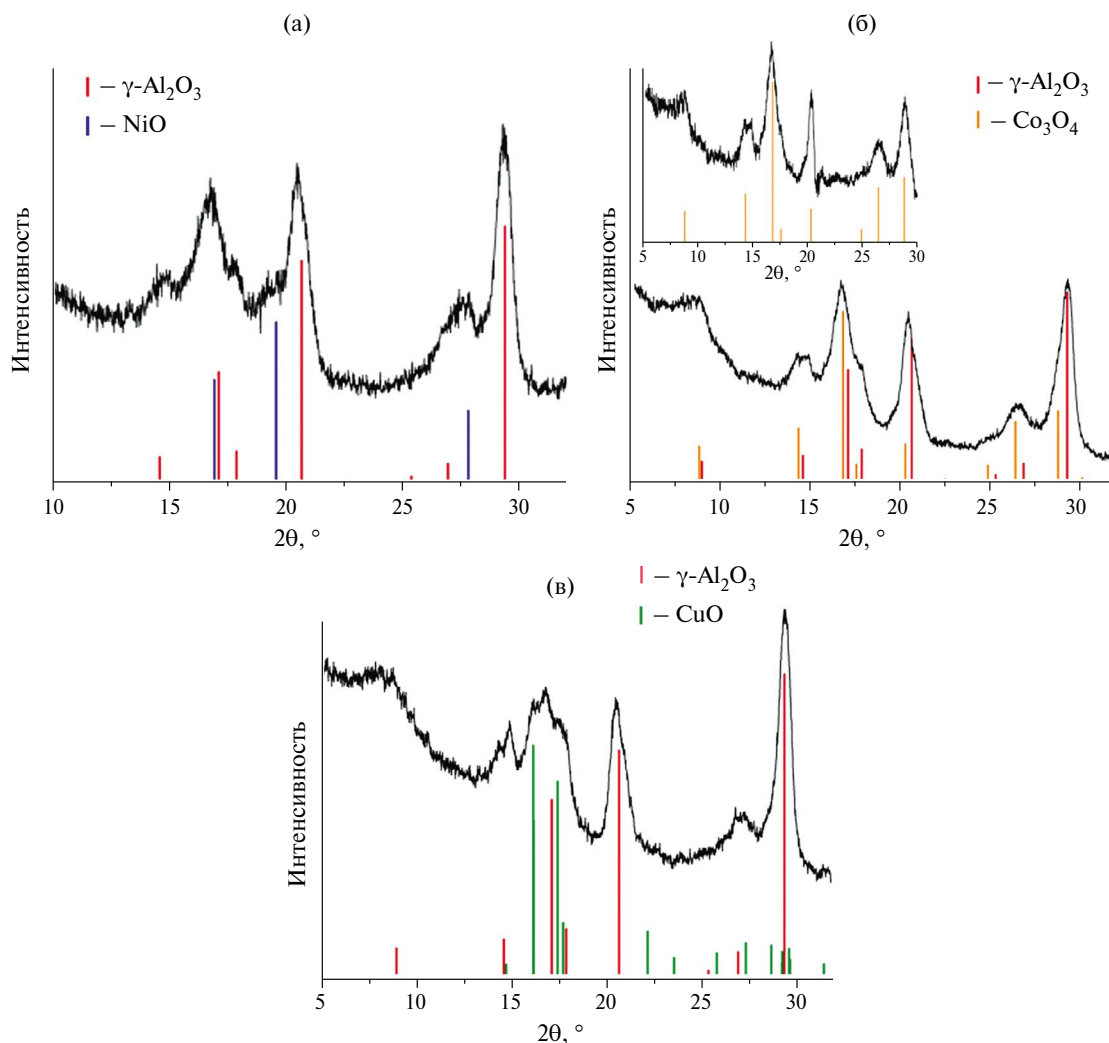


Рис. 1. Дифракционная картина катализаторов: (а) Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (б) Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (в) Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

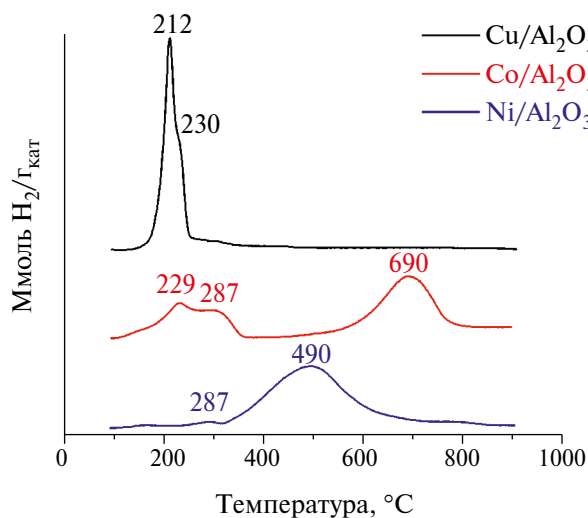


Рис. 2. H<sub>2</sub>-ТПВ кривые катализаторов Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Наблюдаемое поглощение при температуре ~210–300°C соответствует NiO, слабо взаимодействующему с носителем. Широкий сигнал в интервале температур 400–700°C относится к сильно связанным с носителем формам NiO. По мнению авторов работ [8, 17], эти формы представляют собой смешанные Ni–Al-оксиды, образующиеся при разложении двойных слоистых гидроксидов, появление которых возможно в процессе взаимодействия солей Ni и Al в слабощелочном растворе. Известно существование шпинельных форм, восстанавливающихся при температуре >800°C [8, 18], однако в исследованном образце они отсутствуют, что согласуется с данными РФА.

На H<sub>2</sub>-ТПВ кривой Co-содержащего образца присутствует три пика восстановления, отно-

сящие к разным формам оксида кобальта. Первые два пика при температуре 229 и 287°C соответствуют восстановлению  $\text{Co}_3\text{O}_4$  до  $\text{Co O}$ . Согласно результатам работы [15], первый низкотемпературный пик (229°C) относится к восстановлению ионов  $\text{Co}^{3+}$ , содержащихся в сверхстехиометрическом количестве в шпинели  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , с образованием стехиометрической фазы  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Второй пик при 287°C характеризует дальнейшее восстановление  $\text{Co}^{3+}$  в  $\text{Co}_3\text{O}_4$  до  $\text{Co O}$ . Высокотемпературный пик при 690°C обусловлен восстановлением ионов  $\text{Co}^{2+}$ , сильно-связанных с поверхностью оксида алюминия, до металлического кобальта [19, 20]. На  $\text{H}_2$ -ТПВ кривой отсутствует пик, характерный для восстановления фазы  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ , которое протекает при температурах выше 800°C [21].

$\text{H}_2$ -ТПВ кривая  $\text{Cu}$ -содержащего катализатора имеет один пик при температуре 212°C с плечом в области 230°C. Авторы работ [22, 23] предполагают, что первый пик возникает за счет восстановления высокодисперсных частиц оксида меди до металлической меди, тогда как появление плеча при 230°C обусловлено восстановлением более крупных частиц  $\text{Cu O}$ . Следует отметить, что в образце отсутствует шпинельная фаза  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ , что подтверждается отсутствием высокотемпературного пика восстановления (290–470°C) [24, 25].

### Каталитические свойства

Прежде всего было проведено исследование каталитических свойств гранулированных ка-

тализаторов в реакции гидрирования алифатических карбонильных соединений. В качестве модельных субстратов использовали альдегид (*n*-октаналь) и кетон (2-гептанон), в качестве растворителя — изопропанол.

При проведении гидрирования *n*-октанала в проточном реакторе на  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  при температуре 95°C и давлении 1,0 МПа конверсия субстрата составила 97%; при этом образовывался *n*-октанол с селективностью ~96% (табл. 1, строка 1). Среди продуктов реакции также обнаружены высокомолекулярные соединения, полученные в результате альдольной конденсации молекул альдегида, а также дальнейших реакций дегидратации и гидрирования. Увеличение температуры реакции до 115°C приводит к небольшому увеличению конверсии до ~99% (табл. 1, строка 2), что объясняется низкой энергией активации процесса вследствие влияния диффузионных ограничений и типично для жидкофазного гидрирования на гранулированных катализаторах [26, 27]. При этом селективность реакции по *n*-октанолу слабо зависит от температуры в интервале 95–115°C.

В ходе гидрирования 2-гептанона в присутствии  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  достигалась более высокая селективность по целевому продукту, что связано с более слабыми электрофильными свойствами кетона и, соответственно, меньшей скоростью альдольной конденсации. При температуре 115°C конверсия субстрата составляла 98%, а селективность по 2-гептанолу превышала 99,5% (табл. 1, строка 3).

**Таблица 1.** Гидрирование алифатических карбонильных соединений (см. уравнение реакции)

$\text{R}_1-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}_2 \xrightarrow[\text{Me}/\text{Al}_2\text{O}_3]{\text{H}_2, 2\text{-PrOH}} \text{R}_1-\text{CH}(\text{OH})-\text{R}_2$							
№	Катализатор	$\text{R}_1$	$\text{R}_2$	Массовая скорость подачи субстрата, $\text{ч}^{-1}$	$T, ^\circ\text{C}$	$X, \%$	$S, \%$
1	$\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$	<i>n</i> - $\text{C}_7\text{H}_{15}$	H	0,51	95	97	96
2	$\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$	<i>n</i> - $\text{C}_7\text{H}_{15}$	H	0,51	115	99	96
3	$\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$	<i>n</i> - $\text{C}_5\text{H}_{11}$	$\text{CH}_3$	0,46	115	98	>99,5
4	$\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$	<i>n</i> - $\text{C}_7\text{H}_{15}$	H	0,51	115	99	96
5	$\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$	<i>n</i> - $\text{C}_5\text{H}_{11}$	$\text{CH}_3$	0,46	115	99	>99,5
6	$\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$	<i>n</i> - $\text{C}_7\text{H}_{15}$	H	0,51	115	99	95
7	$\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$	<i>n</i> - $\text{C}_5\text{H}_{11}$	$\text{CH}_3$	0,46	115	97	>99,5

Условия реакции: загрузка катализатора 4,0 г, субстрат 0,2М, давление 1,0 МПа,  $\text{H}_2/\text{субстрат} = 15$ .

Образцы  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  продемонстрировали схожие с  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  каталитические свойства в гидрировании *n*-октаналя (табл. 1, строки 2, 4 и 6). В реакции с 2-гептаном  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  оказался несколько более активным, чем  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , обеспечивая конверсию 99% при 115°C с селективностью >99,5% (табл. 1, строки 3 и 5). Тогда как  $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  показал незначительно более низкую активность при такой же селективности (табл. 1, строка 7).

Незначительные отличия наблюдаемой активности образцов  $\text{Me}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{Me} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cu}$ ) при исследовании гранулированных катализаторов можно объяснить тем, что в данных условиях реакция протекает в диффузионном режиме [26, 27]. Следует отметить, что для всех трех образцов не обнаружено заметных признаков дезактивации в течение 4 ч.

Каталитические свойства тех же катализаторов  $\text{Me}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{Me} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cu}$ ) были изучены и в реакциях гидрирования ароматических альдегидов и кетонов. В качестве модельных соединений использовали *n*-метилбензальдегид, фурфурол и ацетофенон. Установлено, что гидрирование *n*-метилбензальдегида на катализаторе  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  при температуре 95°C происходило с селективностью 18% по *n*-метилбензиловому спирту (**1**) при конверсии субстрата ~99% (табл. 2, строка 1). Основным продуктом реакции — *n*-ксилол (**2**), кроме того, зафиксировано образование 1,4-диметилциклогексана (**3**) и некоторых других продуктов.

В случае катализатора  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , который обеспечивал сопоставимую с образцом  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$

конверсию субстрата при тех же условиях, селективность по *n*-метилбензиловому спирту также оказалась низкой (табл. 2, строка 2). В качестве основных продуктов реакции примерно в равных количествах получены *n*-метилбензиловый спирт (51%) и *n*-ксилол (48%).

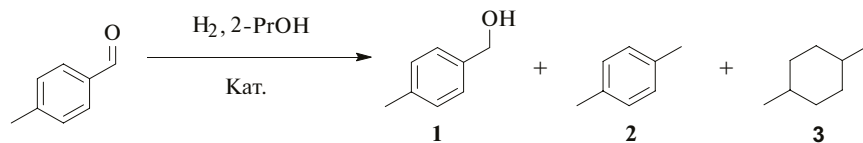
В отличие от Ni- и Co-содержащих катализаторов, образец  $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  обеспечивает селективное гидрирование *n*-метилбензальдегида (табл. 2, строка 3) в *n*-метилбензиловый спирт. При аналогичных условиях медный катализатор показал меньшую активность (конверсия 96%), однако селективность по спирту **1** превышала 99%.

Гидрирование фурфурола на катализаторе  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  протекает с очень низкой селективностью по фурфуриловому спирту (**4**) вследствие гидрирования фуранового кольца и гидрогенолиза связей C—O (табл. 3, строка 1). Основным продуктом реакции являлся тетрагидрофурфуриловый спирт (**5**), а также обнаружено образование 1,5-пентандиола (**6**), 2-метилфурана, 1,2-пентандиола и др.

На кобальтовом катализаторе селективность гидрирования по целевому продукту **4** составляет лишь 70% (табл. 3, строка 2), в то время как гидрирование фурфурола на катализаторе  $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  протекает селективно и приводит к образованию фурфурилового спирта с выходом ~98% (табл. 3, строка 3).

В случае гидрирования ацетофенона на катализаторе  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  образуются этилбензол (**8**), этилциклогексан (**9**) и 1-циклогексилэтанол (**10**),

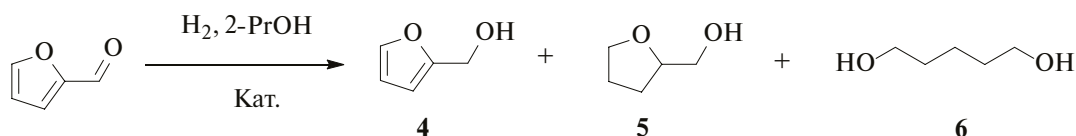
**Таблица 2.** Гидрирование *n*-метилбензальдегида



№	Катализатор	X, %	S, %			
			1	2	3	другие
1	$\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$	99	18	73	4	5
2	$\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$	99	51	48	<0,5	0,5
3	$\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$	96	>99	<0,5	0	0,5

Условия реакции: загрузка катализатора 4,0 г, *n*-метилбензальдегид 0,2 М, 95°C, давление 1,0 МПа, массовая скорость подачи субстрата 0,48 ч<sup>-1</sup>,  $\text{H}_2/\text{субстрат} = 15$ .

Таблица 3. Гидрирование фурфурола



№	Катализатор	X, %	S, %			
			4	5	6	другие
1	Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99	8	76	3	13
2	Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99	70	21	4	5
3	Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99	99	0	0	1

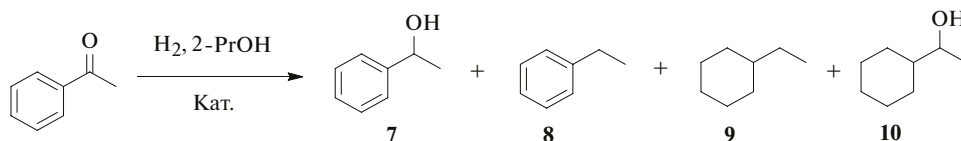
Условия реакции: загрузка катализатора 4,0 г, фурфурол 0,2 М, 95°C, давление 1,0 МПа, массовая скорость подачи субстрата 0,38 ч<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>/субстрат = 15.

тогда как селективность по 1-фенилэтанолю (7) составляла лишь 5% (табл. 4, строка 1). В присутствии Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> селективность по целевому продукту также оказалась крайне низкой (10%), а основным продуктом реакции являлся этилбензол (табл. 4, строка 2). В то же время гидрирование ацетофенона на Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> приводит к образованию 1-фенилэтанола с селективностью 98% при количественной конверсии субстрата (табл. 4, строка 3).

Таким образом, в данной работе нанесением из растворов аммиачно-карбонатных комплексов металлов были приготовлены гранулированные катализаторы Me/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Me = Ni, Co, Cu), содержащие 9–11 мас.% активного компонента. По данным РФА, оксидные предшественники катализаторов содержали наночастицы NiO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и CuO со средним размером ОКР 3–4,5 нм. Катализаторы

Me/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Me = Ni, Co, Cu) продемонстрировали высокую каталитическую активность в реакциях гидрирования алифатических и ароматических альдегидов, сохраняющуюся на высоком уровне в течение всего эксперимента. Никелевый и кобальтовый образцы обеспечивают высокоселективное гидрирование 2-гептанона до соответствующего спирта (селективность > 99,5%). В случае *n*-октанала, обладающего более сильными электрофильными свойствами, реакция на Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> протекает с меньшей селективностью (96%) вследствие образования продуктов альдольной конденсации, а гидрирование ароматических альдегидов и кетонов происходит на этих катализаторах с низкой селективностью из-за гидрирования ароматического кольца и/или гидрогенолиза C–O-связи. Напротив, катализатор Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> обеспечивает селективное гидрирование всех типов исследованных карбонильных

Таблица 4. Гидрирование ацетофенона



№	Катализатор	X, %	S, %				другие
			7	8	9	10	
1	Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100	5	47	26	21	1
2	Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99	10	88	<0,5	0,5	1
3	Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100	98	2	0	0	<0,5

Условия реакции: загрузка катализатора 4,0 г, ацетофенон 0,2 М, 95°C, давление 1,0 МПа, массовая скорость подачи субстрата 0,48 ч<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>/субстрат = 15.



соединений с селективностью от 95 до >99,5%. Вероятно, высокая селективность медного катализатора в гидрировании ароматических альдегидов и кетонов по сравнению с  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  является следствием относительно слабого взаимодействия наночастиц меди с ароматическими кольцами субстратов, что препятствует дальнейшему гидрированию образующихся спиртов. Предложенный способ приготовления образцов  $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  может представлять интерес для производства промышленных катализаторов гидрирования ароматических карбонильных соединений.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования физико-химических свойств катализатора выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Национальный центр исследования катализаторов».

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 25-13-00225).

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Нуждин Алексей Леонидович, к.х.н., ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-1111-4524>, SPIN-код: 1310-5520

Бухтиярова Марина Валерьевна, к.х.н., ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-5520-6458>, SPIN-код: 9262-2354

Пахарукова Вера Павловна, к.х.н., ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-8808-0161>, SPIN-код: 4182-2542

Александров Павел Васильевич, к.х.н., ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-1216-8500>, SPIN-код: 8197-2091

Утьева Светлана Олеговна, ORCID: <http://orcid.org/0009-0008-7119-5227>

Бухтиярова Галина Александровна, к.х.н., ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-6988-5749>, SPIN-код: 8818-4840

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rahman A., S-Al-Deyab S. A review on reduction of acetone to isopropanol with Ni nano superactive, heterogeneous catalysts as an environmentally benevolent approach // Appl. Catal. A: Gen. 2014. V. 469. P. 517–523. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.10.015>
2. Bhanushali J.T., Kainthla I., Keri R.S., Nagaraja B.M. Catalytic hydrogenation of benzaldehyde for selective synthesis of benzyl alcohol: A Review // ChemistrySelect. 2016. V. 1. № 13. P. 3839–3853. <https://doi.org/10.1002/slct.201600712>
3. Cheng S., Ding J., Chen Y., Pan G., Feng X., Xu X., Xu J. Enhanced catalytic transfer hydrogenation of biomass-based furfural into furfuryl alcohol over  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -based mixed oxide catalysts from hydrotalcite // Appl. Catal. A: Gen. 2024. V. 684. ID 119909. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2024.119909>
4. Srivastava S., Jadeja G.C., Parikh J. Synergism studies on alumina-supported copper-nickel catalysts towards furfural and 5-hydroxymethylfurfural hydrogenation // J. Mol. Catal. A: Chem. 2017. V. 426. Pt. A. P. 244–256. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.11.023>
5. Развальяева А.В., Сергеев А.О., Косьяненко Д.С., Панов А.О., Шурак А.А., Небыков Д.Н., Мохов В.М. Изучение процесса гидрирования карбонильных соединений в присутствии наноструктурированных никелевых катализаторов // Известия ВолгГТУ. 2023. № 12. С. 47–50. <https://doi.org/10.35211/1990-5297-2023-12-283-46-50>
6. Nuzhdin A.L., Bukhtiyarova M.V., Bukhtiyarova G.A. Organic synthesis in flow mode by selective liquid-phase hydrogenation over heterogeneous non-noble metal catalysts // Org. Biomol. Chem. 2024. V. 22. P. 7936–7950. <https://doi.org/10.1039/d4ob00873a>
7. Shutkina O.V., Ponomareva O.A., Kots P.A., Ivanova I.I. Selective hydrogenation of acetone in the presence of benzene // Catal. Today. 2013. V. 218–219. P. 30–34. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.05.017>
8. Голубина Е.В., Локтева Е.С., Кавалерская Н.Е., Маслаков К.И. Влияние температуры прокалывания на эффективность  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  в реакции гидрохлорирования // Кинет. катал. 2020. Т. 61. № 3. С. 410–427. <https://doi.org/10.31857/S0453881120030144>



9. Bartholomew C.H., Farrauto R.J. Chemistry of nickel-alumina catalysts // *J. Catal.* 1976. V. 45. № 1. P. 41–53.  
[https://doi.org/10.1016/0021-9517\(76\)90054-3](https://doi.org/10.1016/0021-9517(76)90054-3)
10. Gao X., Ashok J., Kawi S. A review on roles of pre-treatment atmospheres for the preparation of efficient Ni-based catalysts // *Catal. Today.* 2022. V. 397–399. P. 581–591.  
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.06.009>
11. Partridge M.G., Vissenberg M.J., Gabrielsson A. Catalyst and method of catalyst manufacture // Patent US № 9387462 B2. 2016.
12. Lok C.M., Gray G., Pogers S.D., Bailey S. Hydrogenation catalysts // Patent US № 6846772 B2. 2005.
13. Lok C.M. Copper-containing materials // Patent US № 7560413 B2. 2009.
14. Lok C.M., Kelly G.J., Gray G. Catalysts with high cobalt surface area // Patent US № 7501378 B2. 2009.
15. Ellis P.R., Enache D.I., James D.W., Jones D.S., Kelly G.J. A robust and precious metal-free high performance cobalt Fischer–Tropsch catalyst // *Nat. Catal.* 2019. V. 2. P. 623–631.  
<https://doi.org/10.1038/s41929-019-0288-5>
16. Sotiles A.R., Massarotti F., de Oliveira Pires J.C., Facchin Ciceri M.E., Budziak Parabocz C.R. Cobalt complexes: Introduction and spectra analysis // *Orbital: Electron. J. Chem.* 2019. V. 11. № 6. P. 348–354.  
<http://dx.doi.org/10.17807/orbital.v11i6.1242>
17. Feng J.T., Lin Y.J., Evans D.G., Duan X., Li D.Q. Enhanced metal dispersion and hydrodechlorination properties of a Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst derived from layered double hydroxides // *J. Catal.* 2009. V. 266. № 2. P. 351–358.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.07.001>
18. Rynkowski J.M., Paryczak T., Lenik M. On the nature of oxidic nickel phases in NiO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts // *Appl. Catal. A: Gen.* 1993. V. 106. № 1. P. 73–82.  
[https://doi.org/10.1016/0926-860X\(93\)80156-K](https://doi.org/10.1016/0926-860X(93)80156-K)
19. Ji Y., Zhao Z., Duan A., Jiang G., Liu J. Comparative study on the formation and reduction of bulk and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported cobalt oxides by H<sub>2</sub>-TPR technique // *J. Phys. Chem. C.* 2009. V. 113. № 17. P. 7186–7199.  
<https://doi.org/10.1021/jp8107057>
20. Ail S.S., Benedetti V., Baratieri M., Dasappa S. Fuel-Rich combustion synthesized Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for wax and liquid fuel production via Fischer–Tropsch reaction // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2018. V. 57. № 11. P. 3833–3843.  
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b04174>
21. Khairudin N.F., Mohammadi M., Mohamed A.R. An investigation on the relationship between physico-chemical characteristics of alumina-supported cobalt catalyst and its performance in dry reforming of methane // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2021. V. 28. P. 29157–29176.  
<https://doi.org/10.1007/s11356-021-12794-0>
22. Dow W.P., Wang Y.P., Huang T.J. Yttria-Stabilized Zirconia Supported Copper oxide Catalyst: I. Effect of oxygen vacancy of support on copper oxide reduction // *J. Catal.* 1996. V. 160. № 2. P. 155–170.  
<https://doi.org/10.1006/jcat.1996.0135>
23. Gao Y., Yi W., Yang J., Jiang K., Yang T., Li Z., Zhang M., Liu Z., Wu B. Effect of calcination atmosphere on the performance of Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst for the selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol // *Molecules.* 2024. V. 29. № 12. ID 2753.  
<https://doi.org/10.3390/molecules29122753>
24. Shi L., Yan P., Gao Z., Huang W. Effect of copper source on the structure–activity of CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel catalysts for CO hydrogenation // *Arabian J. Chem.* 2023. V. 16. ID 104464.  
<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2022.104464>
25. Kwak B.K., Park D.S., Yun Y.S., Yi J. Preparation and characterization of nanocrystalline CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel catalysts by sol–gel method for the hydrogenolysis of glycerol // *Catal. Commun.* 2012. V. 24. P. 90–95.  
<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2012.03.029>
26. Déchamp N., Gamez A., Perrard A., Gallezot P. Kinetics of glucose hydrogenation in a trickle-bed reactor // *Catal. Today.* 1995. V. 24. № 1–2. P. 29–34.  
[https://doi.org/10.1016/0920-5861\(95\)00019-C](https://doi.org/10.1016/0920-5861(95)00019-C)
27. Nijhuis T.A., Dautzenberg F.M., Moulijn J.A. Modeling of monolithic and trickle-bed reactors for the hydrogenation of styrene // *Chem. Eng. Sci.* 2003. V. 58. № 7. P. 1113–1124.  
[https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(02\)00547-X](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(02)00547-X)