Вестник ТвГУ. Серия: Химия. 2017. № 3. С. 82–91

УДК 544.473:66.097.3

МОДИФИКАЦИЯ КАТИОНАМИ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ КАК СПОСОБ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СПИРТОВ

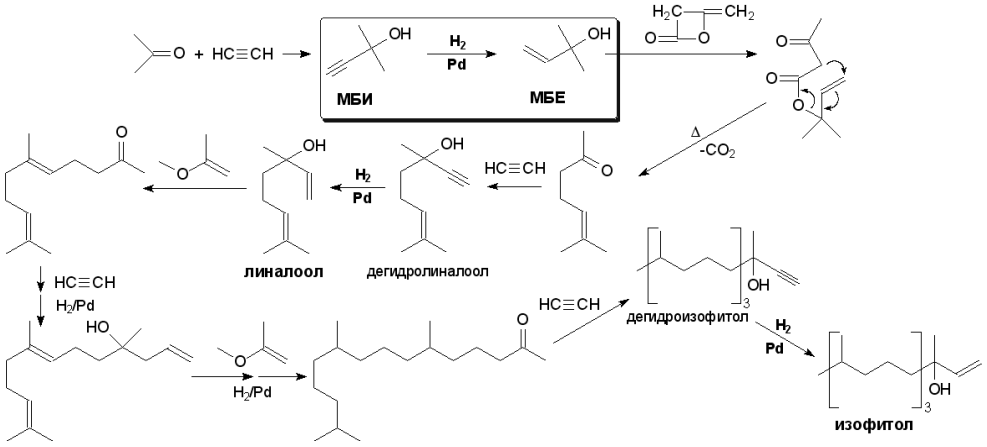
Т.Е. Худякова[1], Е.А. Холкина[1], А.В. Быков[1], Л.Ж. Никошвили[1,2], Э.М. Сульман[1], L. Kiwi-Minsker[2]

[1]Тверской государственный технический университет, г. Тверь
[2]Тверской государственный университет, г. Тверь

Работа посвящена изучению влияния модификации Pd-содержащего катализатора на основе сверхсшитого полистирола, предназначенного для получения 2-метил-3-бутен-2-ола (полупродукта синтеза душистых веществ и жирорастворимых витаминов), катионами щелочных металлов (Na^+, K^+) с целью повышения его селективности и активности. Показано, что введение соединений щелочных металлов в оптимальной концентрации наряду с подбором условий восстановления позволяет повысить активность (почти в полтора раза) и селективность (с 97.5 до 99.0 %) катализатора. Получаемый модифицированный катализатор является хорошей альтернативой промышленному катализатору Линдляра, позволяющему достичь 95% селективности по целевому продукту при 100% конверсии субстрата.

Ключевые слова: *селективное гидрирование, 2-метил-3-бутин-2-ол, палладий, сверхсшитый полистирол.*

В настоящее время растет потребность в продукции химико-фармацевтической промышленности, что требует создания новых технологий и увеличения эффективности уже действующих производств. Гидрирование тройной –C≡C– связи ацетиленовых спиртов, в частности 2-метил-3-бутин-2-ола (МБИ), на палладиевых катализаторах является основной стадией получения полупродуктов синтеза витаминов А, Е и К. Получение МБИ по Фаворскому основано на нуклеофильном присоединении ацетилена к ацетону. Продукт гидрирования МБИ 2-метил-3-бутен-2-ол (МБЕ) подвергается дальнейшей серии превращений, включающих реакции элонгации и селективного гидрирования. Образовавшийся третичный спирт ацетиленового ряда (дегидролиналоол, C_{10}) селективно гидрируют на палладии до линалоола (душистого вещества). Линалоол является одним из промежуточных продуктов синтеза изофитола (рис. 1), который, в свою очередь, используется с целью получения синтетических жирорастворимых витаминов путем конденсации с триметилгидрохиноном [1].



Р и с . 1 . Схема синтеза изофитола

Исторически первым промышленным катализатором селективного гидрирования ацетиленовых спиртов, включая МБИ, является катализатор Линдляра, который позволяет достичь 95 % селективности при 100 % конверсии субстрата с использованием модификаторов, таких, как ацетат свинца и хинолин. Однако применение этих модификаторов экологически небезопасно и приводит к загрязнению целевых продуктов [2; 3]. В настоящее время разрабатывается и исследуется множество палладиевых катализаторов на основе полимеров в качестве альтернативы катализатору Линдляра. Так, компанией BASF были разработаны Pd-содержащие катализаторы (NanoSelect^{TM}) на основе коллоидной суспензии, приготовленные так называемым восстановительно-осадительным методом, когда металл восстанавливают в растворе в присутствии стабилизатора перед его осаждением на гетерогенную основу. В проведенных опытах эти катализаторы показали высокую селективность и конверсию в гидрировании 3-гексин-1-ола (до 99 % при 97 % конверсии). Однако в реакции гидрирования МБИ (терминального алкина) катализаторы NanoSelect^{TM} компании BASF проявляют селективность всего лишь 95 % при 97 % конверсии, что существенно ниже показателей, полученных с использованием катализатора Линдляра (селективность гидрирования МБИ 96 % при >99 % конверсии) [3].

Таким образом, несмотря на успешную стабилизацию наночастиц (НЧ) палладия полимерами, в случае терминальных алкинов, таких, как МБИ, проблема повышения селективности остается открытой. В связи с этим возникает необходимость поиска нетоксичных модификаторов, которые позволили бы улучшить селективность катализаторов без потери активности. В качестве модификаторов часто используются такие металлы, как Sn, Cu, Co, Au, Zn, Ga, которые способны образовывать с палладием сплавы [4–10] и оказывать

значительное влияние на его каталитические свойства. Например, было показано [9], что модификация НЧ палладия серебром позволяет повысить селективность гидрирования дегидроизофитола с 78 % (для Pd/ZnO катализатора) до 93 % (в случае Pd-Ag/ZnO).

Кроме того, решить проблему повышения селективности можно, применяя в качестве модификаторов щелочные и щелочноземельные металлы [2; 11–16]. Важно отметить, что влияние данных металлов на поведение катализаторов может быть обусловлено различными эффектами: инкапсулирование НЧ Pd [14], модификация поверхности носителя [15; 16], нейтрализация хлорид-ионов [2; 11] и др.

R. Pellegrini и др. [14] было проведено исследование по влиянию внесения карбоната калия на спекание и поверхностные свойства НЧ палладия в каталитической системе Pd/SiO_2-Al_2O_3. Было обнаружено, что модификация катализатора снижает восстанавливаемость Pd^{2+} из-за сильного химического взаимодействия между калием и Pd^{2+}, что может приводить к образованию смешанного соединения даже при низком содержании калия. Кроме того, было отмечено, что щелочные металлы также могут влиять на подвижность НЧ Pd на носителе, способствуя или препятствуя их спеканию во время термической обработки [12; 14]. Однако, в отличие от исследований R. Pellegrini и др. [14], L. Jia и др. [13] не обнаружили продуктов сильного химического взаимодействия Pd и K. Тем не менее авторы [13] отмечали, что отсутствие сильного химического взаимодействия не исключает возможности того, что K-содержащие частицы расположены либо на НЧ Pd в виде островков или на границе раздела между Pd и носителем. В случае нейтрализации хлорид-ионов [2; 11] эффект влияния щелочного металла заключается в облегчении адсорбции хлорорганического соединения на поверхности Pd за счет «захвата» атомов хлора в форме NaCl.

Необходимо подчеркнуть, что эффект, оказываемый металлом-модификатором, во многом зависит от способа его нанесения. H.-B. Cho и др. [12] в реакции гидрирования бифенола было показано, что выход целевого продукта зависит от используемого метода получения модифицированных Pd/C катализаторов: пре-импрегнация (добавление натрия перед пропиткой активированного угля палладием), ко-импрегнация (одновременная пропитка активированного угля Pd и Na) и пост-импрегнация (добавление натрия после пропитки активированного угля Pd). Было отмечено, что метод пост-импрегнации способствовал расположению металла-модификатора (Na) на поверхности или в непосредственной близости к каталитически активному металлу (Pd), что привело к повышению выхода продукта с 27 до 95.7 %.

Таким образом, в рамках данной работы методом пост-импрегнации исследовалась возможность модификации палладиевого катализатора на основе сверхсшитого полистирола (СПС) марки MN100

(0.7%-Pd/MN100) катионами натрия и калия. В ходе модификации варьировалась природа металла и концентрация модификатора. Общая схема всех использованных способов модификации и восстановления катализатора 0.7%-Pd/MN100 представлена на рис. 2. Также исследовалось влияние восстановления в токе водорода (при 300 °С в течение 2 ч), как модифицированного, так и исходного (немодифицированного) катализатора.

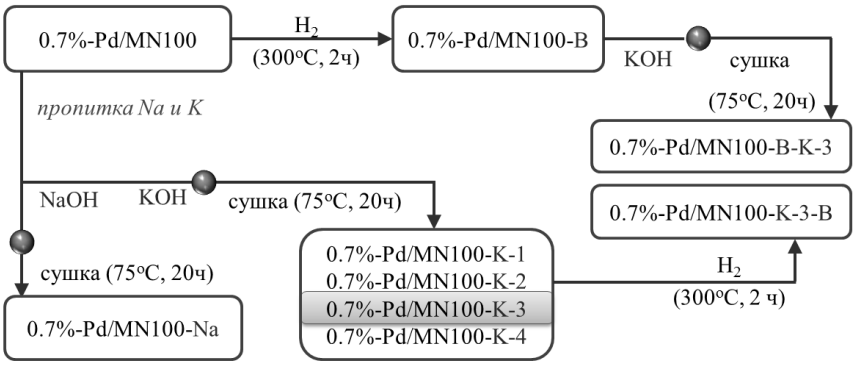


Рис. 2. Схема восстановления и модификации 0.7%-Pd/MN100

Катализатор, как в восстановленной, так и в невосстановленной форме, тестировали в реакции селективного гидрирования тройной связи МБИ. Реакция проводилась при температуре 90 °С в термостатируемом стеклянном реакторе при атмосферном давлении водорода с использованием в качестве растворителя толуола. Перед проведением реакции проводили восстановление *in situ* катализатора 60 мин. Анализ катализата осуществляли методом газовой хромато-масс-спектрометрии (Shimadzu GCMS-QP2010S).

Результаты тестирования катализаторов представлены в табл. 1. На основании представленных данных можно сделать вывод, что оптимальной концентрацией KOH является 0.5 моль/л.

На рис. 3 приведено сравнение кинетических кривых накопления целевого продукта, полученных с использованием исходного катализатора и катализатора, модифицированного растворами калия и натрия с концентрацией 0.5 моль/л. Из представленных данных очевидно, что, как в случае использования Na, так и K для модификации катализатора, происходит сокращение индукционного периода (вероятно, в связи с более быстрым формированием активных центров), а также возрастает селективность по МБЕ (табл. 1).

Кроме того, проводилось исследование предварительного восстановления в токе водорода в сочетании с модификацией катализатора (табл. 1, рис. 4). В случае восстановления катализатора, модифицированного KOH, в токе водорода селективность по МБЕ снизилась с 98.8 до 94.4 %, однако возросла активность.

Таблица 1

Результаты тестирования модифицированного катализатора 0.7%-Pd/MN100

Катализатор	Тип модификатора и его концентрация	Селективность S ± 0.5,% (конверсия X=95%)	Активность *R*, * моль(МБИ)/ (моль(Pd)·с)
0.7%-Pd/MN100	–	97.5	4.2
0.7%-Pd/MN100-B	–	95.0	4.8
0.7%-Pd/MN100-Na	NaOH, 0.5 моль/л	99.0	5.4
0.7%-Pd/MN100-K-1	KOH, 0.1 моль/л	99.3	3.6
0.7%-Pd/MN100-K-2	KOH, 0.25 моль/л	98.6	4.7
0.7%-Pd/MN100-K-3	KOH, 0.5 моль/л	98.8	5.9
0.7%-Pd/MN100-K-4	KOH, 1.0 моль/л	98.7	4.3
0.7%-Pd/MN100-B-K-3	Восстановленный и модифици-рованный KOH, 0.5 моль/л	98.5	2.1
0.7%-Pd/MN100-K-3-B	Модифици-рованный KOH, 0.5 моль/л и восстановленный	94.4	6.7

*Активность R рассчитывалась в диапазоне конверсии МБИ, соответствующей линейному участку на наблюдаемых кинетических кривых (возможный период индукции, а также участок, на котором наблюдается замедление скорости реакции, были исключены из расчета).

Повышение активности, вероятно, связано с возможным предотвращением агломерации НЧ в присутствии щелочи в процессе восстановления катализатора при высоких температурах [12]. При этом для немодифицированного восстановленного водородом катализатора селективность по МБЕ составила 95.0 % при активности в 1.4 раза ниже, чем для модифицированного восстановленного катализатора. Важно отметить, что для немодифицированного катализатора, восстановленного в токе H_2, полностью отсутствует индукционный период (рис. 4), что свидетельствует о более полном восстановлении Pd.

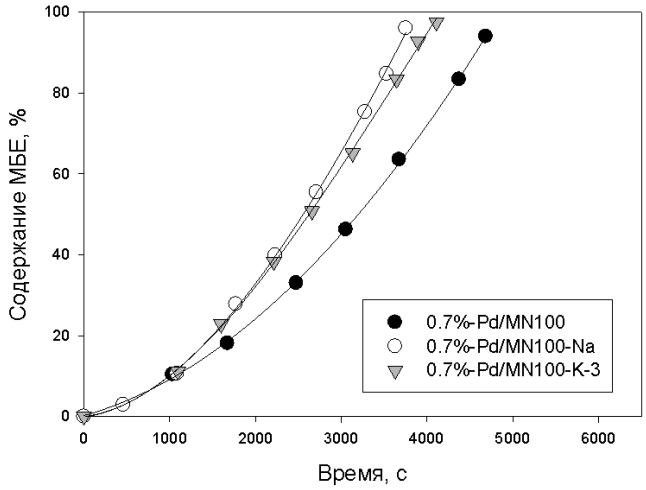


Рис. 3. Кинетические кривые накопления МБЕ, полученные при варьировании природы модификатора

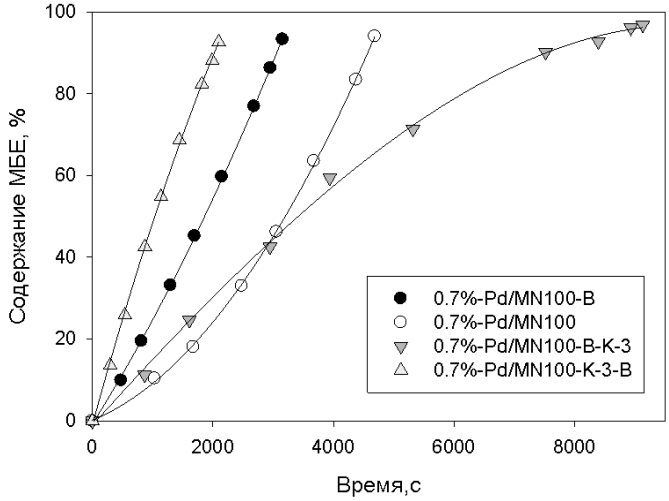


Рис. 4. Кинетические кривые накопления МБЕ, полученные при различной последовательности восстановления и модификации катализатора

С целью повышения селективности катализатор, предварительно восстановленный в токе водорода, подвергли модификации 0.5 моль/л раствором КОН. Данный способ обработки катализатора позволил повысить селективность с 95.0 до 98.5 %, однако при этом сильно снизилась активность, что, вероятно, связано с блокировкой поверхности палладия щелочью.

В ходе работы было проведено исследование исходного катализатора 0.7%-Pd/MN100 и образца 0.7%-Pd/MN100-K-3, модифицированного 0.5 моль/л раствором КОН (табл. 2), методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

Таблица 2

Качественный и количественный состав (% ат.) поверхности образцов катализаторов, полученный на основании моделирования фотоэлектронной полосы подуровня Pd 3d

Химическое состояние палладия	Состав, ат.%			
			0.7%-Pd/MN100-K-3	
			исход-ный	после первого использова-ния
$PdCl_2(CH_3CN)_2$	54	24	59	33
$PdCl_2$	15	8	1	21
PdO	~ 0	32	28	0
Pd^0	4	18	8	27
Кластеры Pd_n	27	18	4	19

Данные, приведенные табл. 2, позволяют объяснить сокращение продолжительности индукционного периода при использовании модифицированных катализаторов (рис. 3), так как модификация щелочью способствует формированию PdO, который легче восстанавливается *in situ* в ходе реакции из прекурсора палладия ($PdCl_2(CH_3CN)_2$) и $PdCl_2$. Важно отметить, что по результатам РФЭС исследования для образца 0.7%-Pd/MN100-K-3 не было обнаружено продуктов сильного химического взаимодействия между прекурсором палладия и щелочью.

Для установления размеров образующихся в СПС Pd-содержащих НЧ была проведена темнопольная просвечивающая растровая электронная микроскопия (ПРЭМ). Было показано, что в случае катализатора 0.7%-Pd/MN100-Na, модифицированного 0.5 моль/л раствором NaOH, после каталитического эксперимента формируются НЧ Pd со средним диаметром 4.7 ± 1.0 нм (рис. 5). Следует отметить, что в ходе предыдущего исследования [17] было показано, что в немодифицированном палладиевом катализаторе на основе MN100 происходит формирование НЧ Pd со средним диаметром 4.5 ± 0.9 нм (в ходе гидрирования МБИ в толуоле при 90 °С и атмосферном давлении водорода). На основании данных ПРЭМ можно сделать вывод, что введение модификатора не оказывает влияния на диаметр частиц, а наблюдаемое повышение селективности и активности модифицированного катализатора может быть связано с эффектом разделения сайтов, что, возможно, способствует уменьшению формирования β-гидридной фазы, которая может приводить к снижению селективности немодифицированного катализатора.

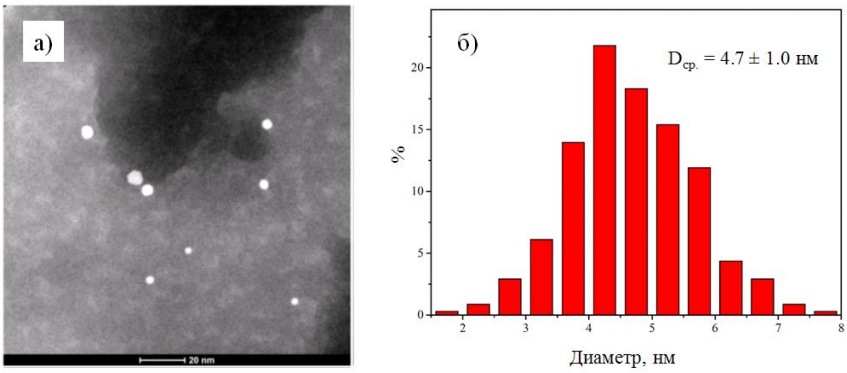


Рис. 5. ПРЭМ изображение (а) и гистограмма распределения частиц по размерам (б) 0.7%-Pd/MN100-Na, взятого после однократного использования в реакции гидрирования МБИ

Таким образом, модификация катализаторов щелочью позволила повысить селективность до 98 % при 100 % конверсии субстрата, что существенно выше показателей промышленного катализатора Линдляра (95 % при 100 % конверсии). В связи с этим модифицированные катализаторы на основе СПС являются перспективными для дальнейшего изучения с целью возможного промышленного использования в синтезе душистых веществ и полупродуктов жирорастворимых витаминов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 15-19-20023).

Список литературы

1. Bonrath W., Eggersdorfer M., Netscher T. // Catal. Today 2007. V. 121. P. 45–57.
2. Moreno J.M., Aramendía M.A., Marinas A., Marinas J.M. et al. // Appl. Catal. B. 2005. V. 59. P. 275–283.
3. Witte P.T., Berben P.H., Boland S., Boymans E.H. et al. // Top. Catal. 2012. V. 55. P. 505–511.
4. Borodzinski A., Bond G.C. // Catal. Rev. 2008. V. 50. P. 379–469.
5. Coq B., Figueras F. // J. Mol. Catal. A. 2001. V. 173. P. 117–134.
6. Kim W.J., Moon S.H. // Catal. Today. 2012. V. 185. P. 2–16.
7. Tschan R., Schubert M.M., Baiker A., Bonrath W. et al. // Catal. Lett. 2001. V. 75. P. 31–36.
8. Vernuccio S., Goy R., Rudolf von Rohr Ph., Medlock J. et al. // React. Chem. Eng. 2016. V. 1. P. 445–453.
9. Yarulin A., Yuranov I., Cardenas-Lizana F., Alexander D. et al. // Appl. Catal. A. 2014. V. 478. P. 186–193.
10. Zhang Y., Diao W., Williams C.T., Monnier J.R. // Appl. Catal. A. 2014. V. 469. P. 419–426.
11. Aramendía M.A., Boráu V., García I.M., Jiménez C. et al. // J. Mol. Catal. A. 2002. V. 184. P. 237–245.

12. Cho H.-B., Hong B.-E., Park J.-H., Ahn S.-H. et al. // Bull. Korean Chem. Soc. 2008. V. 29. P. 2434–2440.
13. Jia L., Bulushev D.A., Beloshapkin S., Ross J.R.H. // Appl. Catal. B. 2014. V. 160–161. P. 35–43.
14. Pellegrini R., Leofanti G., Agostini G., Bertinetti L. et al. // J. Catal. 2009. V. 267. P. 40–49.
15. Zhang W., Zhu Y., Niu S., Li Y. // J. Mol. Catal. A. 2011. V. 335. P. 71–81.
16. Zhou M., Zhang H., Ma H., Ying W. // Fuel Process. Technol. 2015. V. 144. P. 115–123.
17. Nikoshvili L.Zh., Makarova A.S., Lyubimova N.A., Bykov A.V. et al. // Catal. Today. 2015. V. 256. P. 231–240.

MODIFICATION WITH ALKALI METAL CATIONS AS A METHOD OF INCREASING OF THE EFFECTIVITY OF PALLADIUM CATALYSTS OF ACETYLENE ALCOHOLS HYDROGENATION

T.E. Hudyakova[1], E.A. Kholkina[1], A.V. Bykov[1], L.Zh. Nikoshvili[1,2], E.M. Sulman[1], L. Kiwi-Minsker[2]

[1]Tver State Technical University, *Chemistry and Technology Department*
[2]Tver State University, *Regional Technological Centre*

This work is devoted to the study of the influence of modification of Pd-containing catalyst based on hypercrosslinked polystyrene, which is intended for the synthesis of 2-methyl-3-butene-2-ol (intermediate for production of fragrant substances and fat-soluble vitamins), with cations of alkali metals (Na+, K+) in order to increase its selectivity and activity. The introduction of alkali metal compounds at optimum concentration, along with the selection of reduction conditions, was shown to allow increasing catalyst activity (almost twice) and selectivity (from 97.5% up to 99.0%). The resulting modified catalyst is a good alternative to industrial Lindlar catalyst, which allows reaching 95% selectivity with respect to target product at 100% substrate conversion.

***Keywords**: selective hydrogenation, 2-methyl-3-butyn-2-ol, palladium, hypercrosslinked polystyrene*

Об авторах:

ХУДЯКОВА Татьяна Евгеньевна – магистрант 1-го года обучения по направлению 04.04.01 Химия, Тверской государственный технический университет (ТГТУ), e-mail: tanya7_94@mail.ru

ХОЛКИНА Екатерина Андреевна – магистрант 2-го года обучения по направлению 18.04.01 Химическая технология, ТГТУ, e-mail: kessy15@mail.ru

БЫКОВ Алексей Владимирович – кандидат химических наук, доцент кафедры биотехнологии и химии, ТГТУ, e-mail: bykovav@yandex.ru

НИКОШВИЛИ Линда Жановна – кандидат химических наук, доцент кафедры биотехнологии и химии, ТГТУ, e-mail: nlinda@science.tver.ru

МАТВЕЕВА Валентина Геннадьевна – доктор химических наук, профессор кафедры биотехнологии и химии, ТГТУ, e-mail: matveeva@science.tver.ru

СУЛЬМАН Эсфирь Михайловна – доктор химических наук, профессор кафедры биотехнологии и химии, ТГТУ, e-mail: sulman@online.tver.ru

KIWI-MINSKER Lioubov – кандидат химических наук, профессор, Тверской государственный университет, Региональный технологический центр, e-mail: lioubov.kiwi-minsker@epfl.ch