

КАТАЛИЗАТОРЫ СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СПИРТОВ НА ОСНОВЕ СВЕРХСШИТОГО ПОЛИСТИРОЛА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ ЖИРОРАСТВОРИМЫХ ВИТАМИНОВ

Т.Е. Худякова¹, Л.Ж. Никошвили¹, Э.М. Сульман¹, L. Kiwi-Minsker²

¹Тверской государственный технический университет, *Химико-технологический факультет, Кафедра биотехнологии и химии*

²Тверской государственный университет, *Региональный технологический центр*

Работа посвящена совершенствованию методики синтеза палладиевых катализаторов гидрирования на основе сверхсшитого полистирола (СПС) марок MN100 и MN270, предназначенных для получения 2-метил-3-бутен-2-ола (полупродукта синтеза жирорастворимых витаминов А, Е и К), с целью повышения эффективности (селективности и активности) процесса. По результатам экспериментов было показано, что обработка катализатора раствором щелочного металла оптимальной концентрации позволяет увеличить селективность с 96% до 98%, а также повысить активность почти в четыре раза. Также было выявлено, что варьирование природы прекурсора палладия и типа СПС оказывают существенное влияние на поведение катализаторов

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

В настоящее время одними из важнейших каталитических процессов с теоретической и практической точек зрения являются реакции селективного каталитического гидрирования тройной углерод-углеродной связи ацетиленовых спиртов до соответствующих олефиновых спиртов. Так, гидрирование тройной связи 2-метил-3-бутин-2-ола (МБИ) до 2-метил-3-бутен-2-ола (МБЕ) – стадия получения душистых веществ (например, линалоола), а также изофитола и синтетических жирорастворимых витаминов А, Е и К. Необходимо отметить, что 2-метил-2-бутанол относится к основным побочным продуктам гидрирования МБИ [1].

При этом актуальным является создание новых эффективных и экономически выгодных процессов получения синтетических терпеноидов и жирорастворимых витаминов, для чего следует повышать выход и селективность по основному продукту (алкенолу), то есть избегать перегидрирования ацетиленовых спиртов.

Наиболее распространенными катализаторами селективного гидрирования тройной углерод-углеродной связи до двойной являются

модифицированные Pd и Ni, нанесенные на неорганические носители. В последнее десятилетие предпринимаются попытки по усовершенствованию традиционных палладий-содержащих каталитических систем гидрирования алкинов. Однако, несмотря на современные достижения, в большинстве работ, посвященных гидрированию терминальных алкинов, катализаторы обеспечивают селективность порядка 95% при 100% конверсии субстрата.

С целью увеличения селективности процесса, а также снижения скорости олигомеризации, палладиевые катализаторы модифицируют путем введения второго металла [2]. Первым примером «разбавления» палладиевого катализатора вторым металлом стал известный промышленный катализатор Линдляра (Pd-Pb/CaCO₃, модифицированный хинолином, ацетатом свинца или серой), широко используемый в органическом синтезе для гидрирования тройной углерод-углеродной связи. Такой катализатор обеспечивает селективность гидрирования ацетиленовых спиртов с терминальной тройной углерод-углеродной связью порядка 95-96% при 100% конверсии [3]. Однако применение указанных модификаторов экологически небезопасно и приводит к загрязнению целевых продуктов.

Кроме того, в качестве модификаторов катализаторов гидрирования часто используют такие металлы, как Sn, Cu, Co, Au, Zn, Ga, которые способны образовывать с палладием сплавы [2, 4], оказывающие значительное влияние на каталитические свойства активного металла (палладия).

Было показано [5], что в реакции селективного гидрирования бута-1,3-диена в случае применения частиц Au-Pd со средним диаметром 2-3 нм и структурой «сплав» селективность увеличилась с 58.9% до 62.7%, а активность возросла в 10 раз по сравнению с катализатором, содержащим частицы диаметром 3-4 нм и структурой «ядро-оболочка».

Широкое применение в качестве модификатора палладиевых катализаторов гидрирования нашла медь. Медь используется как альтернатива серебру в катализаторах гидрирования ацетилена [6]. Модифицирующее действие меди заключается в увеличении селективности, а также снижении скорости накопления продуктов олигомеризации, что положительно сказывается на сроке службы катализатора и его стабильности.

Также с целью модификации поверхности палладия можно использовать органические соединения. Например, для повышения селективности и активности в реакции гидрирования C₅ алкинов используются такие модификаторы, как пентаннитрил, пентиламин, 3-фенилпропионитрил, и др. [7].

Активность и селективность по целевым продуктам реакции можно повысить, вводя в состав катализаторов гидрирования катионы щелочных металлов первой группы. Например, добавление катионов Na^+ позволяет нейтрализовать хлорид-ионы [8, 9], также может наблюдаться модификация поверхности носителя [10] или инкапсулирование наночастиц Pd [11].

В настоящее время разрабатывается и исследуется множество палладиевых катализаторов на основе полимеров в качестве альтернативы промышленному катализатору Линдляра. Полимеры являются перспективными носителями для создания эффективных катализаторов селективного гидрирования ацетиленовых спиртов, благодаря многообразию свойств полимеров (наличие различных функциональных групп, растворимость, молекулярная масса и т.п.), при варьировании которых можно эффективно воздействовать на морфологию наночастиц металлов. В случае использования полимерных матриц для формирования коллоидов металлов, полученные композитные материалы сочетают в себе свойства и матрицы, и наночастиц, а также способны приобретать совершенно новые свойства.

В этой связи разработка новых катализаторов на основе микро-мезопористой полимерной матрицы сверхсшитого полистирола (СПС) приобретает особую актуальность. Необходимо отметить, что с точки зрения обеспечения высокой активности, селективности и стабильности катализаторов твердые наноструктурированные полимеры, такие как СПС, представляют интерес, так как позволяют сочетать преимущества и гомогенных и традиционных гетерогенных катализаторов. Фактически они гетерогенны, что обеспечивает простоту отделения от реакционной смеси. Кроме того, они обладают наноструктурами, способными контролировать рост наночастиц Pd, препятствовать их агрегации и уменьшать вымывание металла с поверхности катализатора в ходе реакции.

Таким образом, в рамках данной работы было проведено исследование по усовершенствованию методики синтеза палладиевых катализаторов на основе СПС марок MN100 (содержащий аминогруппы) и MN270 (нефункционализированный), полученных от компании Purolite® (Великобритания), а именно: выявлена необходимость предобработки катализаторов растворами щелочных металлов. Катализаторы с расчетным содержанием Pd 1%(масс.) были синтезированы методом пропитки по влагоемкости СПС растворами соответствующих прекурсоров: $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ в случае MN100 (катализатор обозначен как 1%Pd/MN100) и $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ в случае MN270 (катализатор обозначен как 1%Pd/MN270). Также, в ходе обработки катализаторов варьировалась природа щелочного металла-модификатора (использовались соединения натрия и калия) и его

концентрация. Общая схема синтеза и модификации катализаторов представлена на рисунке 1.

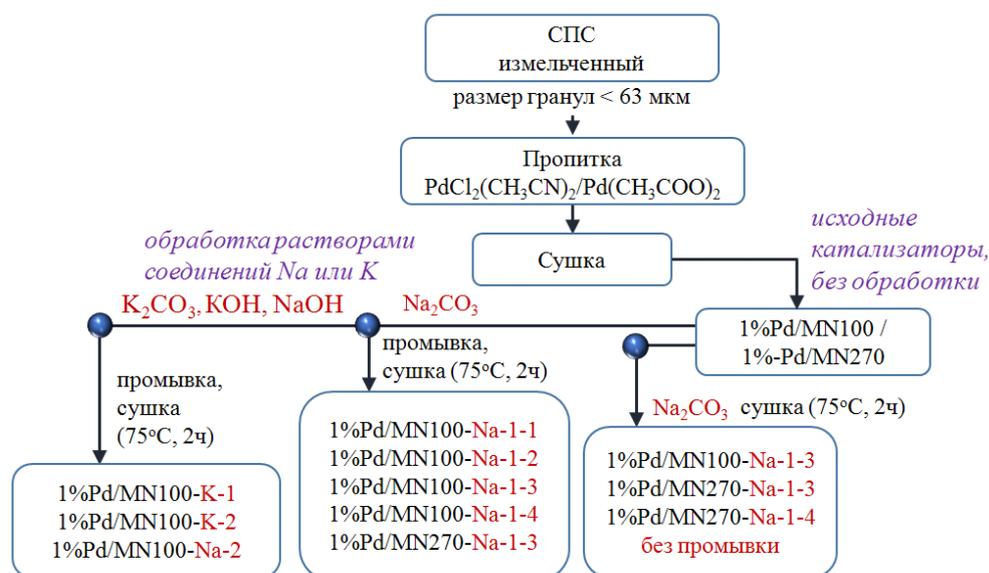


Рис. 1. Схема обработки катализаторов 1%Pd/MN100 и 1%Pd/MN270

Полученные катализаторы тестировали в реакции селективного гидрирования МБИ. Реакция проводилась при температуре 90°C в термостатируемом стеклянном реакторе при атмосферном давлении водорода с использованием в качестве растворителя толуола. Перед проведением реакции катализаторы восстанавливали *in situ* в течение 60 мин. Анализ катализата осуществляли методом газораспределительной хроматографии с применением газового хроматографа Кристаллюкс-4000М, оснащенного пламенно-ионизационным детектором.

В случае палладиевого катализатора на основе полимерной матрицы СПС марки MN100, импрегнированного раствором $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$, было исследовано влияние обработки растворами щелочных металлов (гидроксидов и карбонатов натрия и калия) с целью повышения активности и селективности катализатора. Результаты тестирования представлены в таблице 1.

Показано, что предварительная обработка каталитической системы 1%Pd/MN100 раствором карбоната натрия способствует увеличению селективности по МБЕ до 98.0% при 95% конверсии МБИ по сравнению с исходным, немодифицированным, образцом (селективность 95.9% при 95% конверсии субстрата).

Кроме того, из данных, приведенных в таблице 1 и на рисунке 2 очевидно, что обработка растворами щелочных металлов приводит к резкому повышению активности катализатора (в три-четыре раза), что,

вероятно, связано с более быстрым процессом формированием активных центров, а также с возможной нейтрализацией хлорид-ионов, высвобождающихся при частичном гидролизе прекурсора палладия, которые способны ингибировать реакцию гидрирования тройной углерод-углеродной связи (таблица 1).

Таблица 1
Результаты тестирования катализатора 1%Pd/MN100, обработанного соединениями Na и K

Катализатор	Тип модификатора и его концентрация	Селективность S ± 0.5, % (конверсия X=95%)	Активность* R, моль(МБИ)/(моль(Pd)·с)
1%Pd/MN100	без обработки	95.9	0.9
1%Pd/MN100-K-1	K ₂ CO ₃ , 0.035 моль/л	97.4	3.1
1%Pd/MN100-K-2	KOH, 0.035 моль/л	95.9	1.8
1%Pd/MN100-Na-1-1	Na ₂ CO ₃ , 0.01 моль/л	96.4	2.0
1%Pd/MN100-Na-1-2	Na ₂ CO ₃ , 0.020 моль/л	96.8	3.1
1%Pd/MN100-Na-1-3	Na ₂ CO ₃ , 0.035 моль/л	98.0	3.5
1%Pd/MN100-Na-1-3 без промывки		95.8	3.1
1%Pd/MN100-Na-1-4	Na ₂ CO ₃ , 0.050 моль/л	97.4	2.5
1%Pd/MN100-Na-2	NaOH, 0.035 моль/л	96.9	1.9

*Активность $R = (C_{\text{МБИ}} \cdot X) / (C_{\text{Pd}} \cdot t \cdot 100)$, где X – конверсия, %; t – время до достижения конверсии, с.

На рисунке 3 приведено сравнение кинетических кривых накопления целевого продукта (МБЕ), полученных для катализатора 1%Pd/MN100 при варьировании концентрации Na₂CO₃ от 0.01 моль/л до 0.05 моль/л. На основании полученных данных можно сделать вывод, что оптимальной концентрацией Na₂CO₃ является 0.035 моль/л.

В случае палладиевого катализатора на основе полимерной матрицы СПС марки MN270, импрегнированного раствором Pd(CH₃COO)₂, было исследовано влияние обработки катализатора 1%Pd/MN270 раствором карбоната натрия концентрацией 0.035 моль/л с учетом ранее полученных данных для 1%Pd/MN100. Данные по

тестированию образцов на основе MN270 представлены в таблице 2 и на рисунке 4.

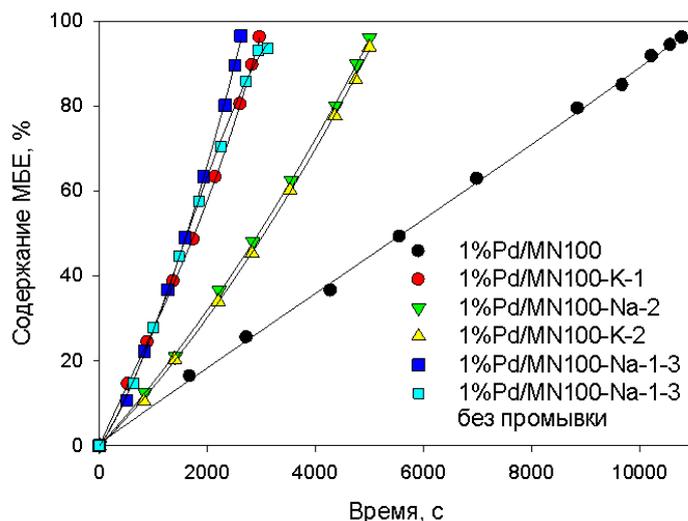


Рис. 2. Кинетические кривые накопления МБЕ, полученные при обработке катализатора 1%Pd/MN100 растворами щелочных металлов

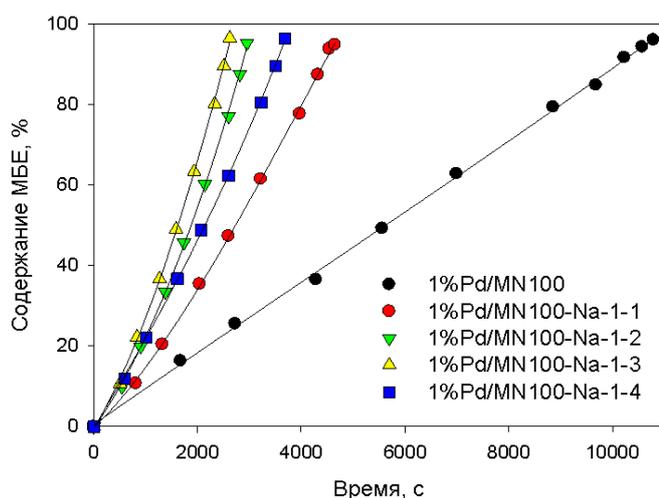


Рис. 3. Кинетические кривые накопления МБЕ, полученные для катализатора 1%Pd/MN100 при варьировании концентрации Na_2CO_3

В случае образца катализатора 1%Pd/MN270-Na-1-3, промытого после обработки раствором соды, очевидно, что активность упала почти в полтора раза по сравнению с исходных, необработанным, 1%Pd/MN270. Возможно, данный факт связан с частичным вымыванием благородного металла в ходе предварительной обработки катализатора. В связи с этим, дальнейшую обработку катализатора проводили без последующего промывания.

Результаты тестирования катализатора 1%Pd/MN270, обработанного растворами карбоната натрия

Катализатор	Тип модификатора и его концентрация	Селективность $S \pm 0.5, \%$ (конверсия $X=95\%$)	Активность R , моль(МБИ)/ (моль(Pd)·с)
1%Pd/MN270	без обработки	95.2	3.7
1%Pd/MN270-Na-1-3	Na_2CO_3 , 0.035моль/л	94.6	2.6
1%Pd/MN270-Na-1-3 без промывки	Na_2CO_3 , 0.035моль/л	94.7	4.8
1%Pd/MN270-Na-1-4 без промывки	Na_2CO_3 , 0.005моль/л	95.4	3.5

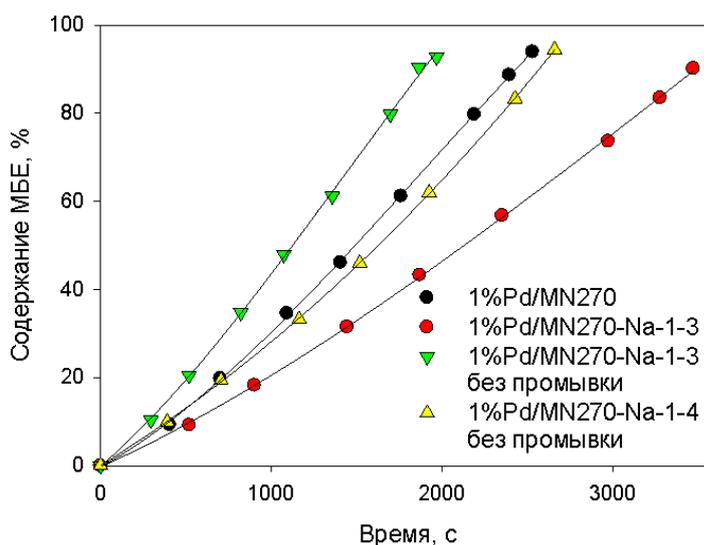


Рис. 4. Кинетические кривые накопления МБЕ, полученные при тестировании катализаторов на основе MN270

Из данных, представленных в таблице 2, видно, что выбранный способ модификации позволяет повысить активность катализатора 1%Pd/MN270 без потери селективности (селективность сохраняется на уровне порядка 95% при 95% конверсии МБИ). Однако, в случае повышения концентрации Na_2CO_3 до 0.05 моль/л активность падает.

Стоит также отметить, что катализатор на основе нефункционализованного СПС MN270 изначально проявляет в четыре раза более высокую активность по сравнению с катализатором

на основе MN100, что, по-видимому, связано с более быстрым процессом формирования наночастиц палладия из прекурсора (ацетата палладия) в ходе предварительной обработки катализатора 1%Pd/MN270 водородом в условиях *in situ*.

Таким образом, можно сделать вывод, что в случае использования при синтезе катализаторов на основе СПС прекурсоров палладия, содержащих хлорид-ионы, обработка катализаторов растворами щелочных металлов позволяет повысить селективность (до 98% при 95% конверсии субстрата) и активность, тогда как в случае использования в качестве прекурсора ацетата палладия, селективность образцов катализаторов остается практически неизменной (порядка 95%) при заметном возрастании активности.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bonrath W., Eggersdorfer M., Netscher T. // *Catal. Today* 2007. Vol. 121. P. 45-57.
2. Coq B., Figueras F. // *A: Chemical, J. Mol. Catal.* 2001. V. 173. P. 117-134.
3. Tschan R. [et al.] // *Catalysis Letters*. 2011. Vol. 75. P. 31-36.
4. Zhang Y. [et al.] // *Applied Catalysis A: General*. 2014. Vol. 469. P. 419-426.
5. Redjala T. [et al.] // *Oil & Gas Science and Technology*. 2006. V. 61. P. 789-797.
6. Kim S.K. [et al.] // *Applied Catalysis A: General*. 2011. V. 401. p. 12-19.
7. Garcia P.E. [et al.] // *Catalysis Today*. 2011. V. 164. P. 548-551.
8. Moreno J.M., Aramendía M.A., Marinas A., Marinas J.M., Urbano F.J. // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2005. Vol. 59. P. 275-283.
9. Aramendía M.A., Boráú V., García I.M., Jiménez C., Lafont F., Marinas A., Marinas J.M., Urbano F.J. // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2002. Vol. 184. P. 237-245.
10. Zhang W., Zhu Y., Niu S., Li Y. // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2011. Vol. 335. P. 71-81.
11. Pellegrini R., Leofanti G., Agostini G., Bertinetti L., Bertarione S., Groppo E., Zecchina A., Lamberti C. // *Journal of Catalysis*. 2009. Vol. 267. P. 40-49.

CATALYSTS OF SELECTIVE HYDROGENATION OF ACETYLENE ALCOHOLS ON THE BASE OF HYPERCROSSLINKED POLYSTYRENE FOR THE OBTAINING OF SYNTHETIC FAT-SOLUBLE VITAMINS

T.E. Khudyakova¹, L.Zh. Nikoshvili¹, E.M. Sulman¹, L. Kiwi-Minsker²

¹Tver State Technical University, *Chemistry and Technology Department*

²Tver State University, *Regional Technological Centre*

The work is devoted to the improvement of procedure of the synthesis of palladium-containing hydrogenation catalysts based on hypercrosslinked polystyrene (HPS) of MN100 and MN270 types, which are intended to the obtaining of 2-methyl-3-butene-2-ol (semi-product of the synthesis of fat-soluble vitamins A, E and K), in order to improve the process efficiency (selectivity and activity). According to the experimental results, the treatment of the catalyst with an alkaline metal solution of optimal concentration was shown to allow increasing the selectivity from 96% up to 98%, and also increasing the activity in almost four times. It was also found that the variation of palladium precursor nature and the HPS type have significant effect on the behavior of catalysts

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

Об авторах:

ХУДЯКОВА ТАТЬЯНА ЕВГЕНЬЕВНА, магистрант второго года обучения по направлению 04.04.01 Химия ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: tanya7_94@mail.ru.

НИКОШВИЛИ ЛИНДА ЖАНОВНА, к.х.н., доцент кафедры биотехнологии и химии, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: nlinda@science.tver.ru

СУЛЬМАН ЭСФИРЬ МИХАЙЛОВНА, д.х.н., профессор кафедры биотехнологии и химии, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: sulman@online.tver.ru

КИВИ ЛЮБОВЬ ЛЬВОВНА, к.х.н., профессор, Тверской государственный университет, Региональный технологический центр, Тверь. E-mail: lioubov.kiwi-minsker@epfl.ch.

Поступила в редакцию 4 июня 2018 г.