

*А. М. ПАК, А. К. ЖАРМАГАМБЕТОВА,
А. Т. ЗАМАНБЕКОВА, М. Ж. ЖАКСИБАЕВ*

МЕДНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ В СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНОМ ГИДРИРОВАНИИ 5,17- ДОКОЗАДИИНА

Найдено, что на нанесенных на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ медных катализаторах, модифицированных и немодифицированных оксидами редкоземельных элементов, а также на медно-комплексных катализаторах, закрепленных поливинилпиридиновым лигандом на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 5,17-докозадиин в определенном технологическом режиме гидрирования превращается в *цис*-, *цис*-5,17- докозадиен со 100% выходом. Скорость реакции на модифицированных и закрепленных меднокомплексных катализаторах значительно выше, чем на немодифицированном 10% Cu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Молекула 5,17-докозадиина содержит в своем составе цепочку из 22 углеродных атомов. Присутствие в молекуле большого числа алкильных радикалов способствует переносу электронов на тройные связи из-за π , σ - взаимодействия электронов ацетиленовых и предельных связей [1], снижая адсорбционную способность тройных связей, приближая ее к адсорбционной способности этиленовой группы. Последнее значитель-

но затрудняет селективное гидрирование ацетиленовой связи до двойной.

Нами изучено стереоселективное гидрирование 5,17-докозадиина на Cu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Cu +Eu₂O₃/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Cu +Y₂O₃/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и Cu-ПВП/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ПВП- поливинилпиридин) в интервале давлений 4–10 МПа, диапазоне температур 373–413 К и проведен анализ сравнительной активности и селективности катализаторов. В литературе

Таблица 1. Гидрирование 5,17- докозадиина в гексане на $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторах

Содержание меди в катализаторе, %	P, МПа	T, К	τ , мин	Состав катализата, %	
				<i>Цис</i> -, <i>цис</i> -5,17- докозадиен	5,17- докозадиин
10	6	393	200	86	14
	8	393	175	100	-
10	4	413	300	-	100
	6	413	140	100	-
20	8	413	120	100	-
	4	413	300	-	100
30	6	413	200	100	-
	8	413	180	100	-
	4	413	300	-	100
	6	413	210	100	-
	8	413	180	100	-

такого рода данные для 5,17-докозадиина отсутствуют.

Нанесенные медные катализаторы с добавками оксидов европия и иттрия и без таковых готовили согласно [2]. Меднокомплексные катализаторы, закрепленные на носителе полимерным лигандом, приготовлены по методике, приведенной в [3]. Катализаторы исследованы методами РФА, просвечивающей электронной микроскопии, БЭТ, термодесорбции водорода. Гидрирование осуществлялось на кинетической установке высокого давления до самопроизвольной остановки поглощения водорода. Анализ исходного соединения и продуктов реакции выполнялся методом газожидкостной хроматографии на кварцевой капиллярной колонке, заполненной фазой SE-54.

$\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализаторы с содержанием меди ниже 10% в интервале изученных давлений и температур гидрирование 5,17-докозадиина не проводят. Под давлением водорода 4 МПа при 413 К на 10% $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ процесс также не идет (табл. 1). На том же катализаторе при 393 К и давлении H_2 6 МПа гидрирование неполное, в катализаторе помимо 86% *цис*-, *цис*-5,17- докозадиена присутствуют 14% исходного соединения. И только под давлением водорода 8 МПа и температуре 393К отмечается количественное гидрирование обеих тройных связей до двойных с образованием 100% *цис*-, *цис*-5,17 докозадиена. При содержании в катализаторе 20 и 30% меди при 413К и давлении водорода 4 МПа гидрирование 5,17-докозадиина не осуществляется. Но под давлением водорода 6–8 МПа при 413 К на

обоих катализаторах диацетиленовый углеводород превращается в *цис*-, *цис*- диеновое соединение со 100% выходом. Наибольшая активность, т.е. минимальное время реакции, отмечается для 10% $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (см. табл. 1). Повышение содержания меди до 20 и 30% приводит к образованию более упорядоченных структур и снижению адсорбции водорода [4], что отражается на активности катализатора. Модифицированию подвергался 10% $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, меднокомплексные, закрепленные полимерным лигандом на носителе катализаторы также содержали 10% меди.

Ранее проведенными теоретическими расчетами [5] показано, что при образовании отрицательно заряженной изоструктурной формы ацетиленового соединения тройная связь ослабляется и молекула приобретает *цис*-конфигурацию. Поэтому использование в качестве модификаторов оксидов редкоземельных элементов (Eu, Y), являющихся донорами по отношению к меди, как и Eu, и Y [6], должно повышать донорные свойства меди и возможность хемосорбции ацетиленового соединения с образованием *цис*-структуры.

На катализаторах, модифицированных оксидами европия и иттрия, при гидрировании 5,17-докозадиина в определенном технологическом режиме во всех случаях обнаружен 100% выход *цис*-, *цис*-5,17- докозадиена (табл. 2). Реакция останавливается самопроизвольно после полного превращения диацетиленового углеводорода в *z*-, *z*-диен.

Активность медных катализаторов возрастает при модифицировании оксидами редкоземель-

Таблица 2. Гидрирование 5,17- докозадина в гексане на 10% Cu/ γ -Al₂O₃, модифицированном оксидами европия и иттрия, и на 10% Cu-ПВП/ γ -Al₂O₃

Редкоземельный элемент	Содержание редкоземельного элемента в катализаторе, мас. %	P, МПа	T, К	τ , мин	Содержание в катализате <i>цис</i> -, <i>цис</i> -5,17-докозадина, %
Европий	0	8	393	175	100
	1,0	8	393	30	100
	3,0	8	393	40	100
	5,0	8	393	15	100
	7,0	8	393	50	100
	10,0	8	393	50	100
Иттрий	0	6	393	60	100
	0	8	393	40	100
	1,0		413	33	100
	1,0	10	393	30	100
	3,0	6	393	80	100
	3,0		413	70	100
	3,0	8	393	45	100
	3,0		413	35	100
	3,0	10	393	38	100
	5,0	6	393	60	100
	5,0		413	55	100
	Иттрий	5,0	8	393	48
	7,0	6	413	55	100
	7,0	8	393	50	100
	7,0	8	413	40	100
	10,0	8	393	55	100
	10,0	10	393	50	100
Меднокомплексные катализаторы 10% Cu-ПВП/ γ -Al ₂ O ₃					
Иттрий	0	8	393	10	100
	0	8	413	8	100
	0	10	393	7	100
	1,0	8	393	11	100
	1,0	8	413	9	100
	1,0	10	393	7	100
	5,0	8	393	9	100
Европий	5,0	8	413	7	100
	5,0	10	393	6	100

ных элементов. Максимальной активностью при модифицировании оксидом европия и соответственно минимальным временем реакции характеризуется катализатор с 5 % европия. Время реакции на этом катализаторе снижается в 6,6 раза по сравнению с немодифицированным 10% Cu/ γ -Al₂O₃. Для катализаторов с 1–3% Eu время реакции сохраняется в 3,3 раза, а в случае содержания 7–10% Eu – в 2 раза (см. табл. 2).

Введение в катализатор оксида иттрия существенно уменьшает время реакции при всех концентрациях Y. При этом характер влияния повышения концентрации Y совершенно противоположен таковому для Eu. Максимальной активностью характеризуется катализатор с содержанием

1% Y. Время реакции на этом катализаторе снижается в 4,4 раза, в случае содержания в катализаторе 3–10% Y время реакции уменьшается в 3,8–3,2 раза по сравнению с таковым для немодифицированного 10% Cu/ γ -Al₂O₃ [7] при гидрировании под давлением H₂ 8 МПа и 393 К.

Обнаружено, что при низких давлениях водорода 6–8 МПа и температурах 373–393 К на катализаторах, содержащих от 1 до 10% Y, конверсия 5,17-докозадина неполная, выход z-,z-диенового соединения изменяется от 79 до 99%. При высоких давлениях H₂ – 8–10 МПа и температурах 393–413 К происходят перегидрирование и образование предельного углеводорода – докозана в количестве от 1 до 7%.

Для установления причины повышения активности медных катализаторов при модифицировании оксидами европия и иттрия проведен ряд исследований физико-химическими методами. (Детали проведения эксперимента, анализов и физико-химических методов исследования приведены в [3, 5].) Методом РФА показано, что во всех катализаторах присутствует металлическая медь без всяких примесных атомов, а в ее кристаллической решетке в то же время отсутствуют четкие дифракционные максимумы соединений европия и иттрия. Это может быть связано с тем, что соединения редкоземельного элемента образуют тонкие поверхностные пленки на оксиде алюминия и меди или рентгеноаморфные соединения в результате твердофазного взаимодействия оксидов редкоземельных элементов, меди и алюминия при термообработке. Косвенно справедливость этих предположений подтверждается уменьшением общей поверхности при модифицировании меди оксидами европия и иттрия. Поверхность 10% Cu/ γ -Al₂O₃ составляет 90 м²/г. При варьировании содержания европия в катализаторе от 1 до 10% общая поверхность изменяется от 68 до 48 м²/г. В случае изменения содержания иттрия в катализаторе от 1 до 10% величина общая поверхность сокращается от 75 до 38 м²/г.

Отмечается корреляция между активностью катализатора, модифицированного оксидом иттрия, и данными РФА. В области 0,5–1% Y для модифицированных медных катализаторов резко возрастает интенсивность отражения металлической меди для всех граней, затем снижается при содержании 3% Y и дальше уменьшается очень медленно с повышением концентрации иттрия до 10%. Из данных рентгенографического анализа следует, что при малых содержаниях иттрия (до 1%) образуется максимальное количество кристалликов металлической меди, т.е. достигаются максимально высокая дисперсность и соответственно активность. Это согласуется с данными электронной микроскопии. Для Cu/ γ -Al₂O₃ обнаруживаются как тонкодисперсные частицы меди 40–60 Å, так и плотные образования 2000–3000 Å. При модифицировании оксидами редкоземельных элементов повышается доля тонкодисперсных частиц и снижаются количество и размер плотных образований.

Отмечена корреляция между активностью катализаторов, модифицированных оксидом европия, и результатами термодесорбции водорода. Максимальной активностью характеризуется катализатор, содержащий 5% Eu, из которого десорбируется наибольшее количество водорода (2,2 см³/г кат.), превосходящее в 2,4 раза количество десорбированного H₂ из 10% Cu/ γ -Al₂O₃ при этом названный катализатор содержит максимальное количество атомарно адсорбированного водорода (0,9 см³ H₂/г кат-ра) [8]. Наибольшее количество десорбированного водорода, в том числе атомарно адсорбированного, свидетельствует о наиболее высокой величине поверхности меди при содержании в катализаторе 5% Eu, что, в свою очередь, указывает на максимально высокую дисперсность частиц меди в этом катализаторе. Таким образом, эффект модифицирования редкоземельными элементами проявляется прежде всего в росте дисперсности частиц меди. К аналогичному выводу пришли авторы [9].

При гидрировании 5,17-докозадиина на меднокомплексном катализаторе, закрепленном на γ -Al₂O₃ ПВП, под давлением водорода ниже 8 МПа и температуре меньше 393 К гидрирование неполное, в катализате наряду с z-,z-диеновым соединением присутствует исходный 5,17- докозадин. В случае проведения процесса под давлением водорода 8–10 МПа и температуре 393–413 К весь исходный 5,17- докозадин конвертируется в *цис*-, *цис*-5,17- докозадиен, выход которого составляет 100% (см. табл. 2). Время реакции под давлением H₂ 8 МПа и температуре 393 К в 17,5 раза ниже, чем на обычном 10% Cu/ γ -Al₂O₃. При температуре 413 К и давлении H₂ 8 МПа время реакции на 10% Cu/ γ -Al₂O₃ в 15 раз меньше, чем на стандартном катализаторе.

Модифицирование 10% Cu/ γ -Al₂O₃ оксидами европия и иттрия не изменяет селективности процесса, выход z-,z-докозадиена составляет 100%, как и в отсутствие модификаторов.

Величина общей поверхности меднокомплексного катализатора, закрепленного ПВП на γ -Al₂O₃, по данным БЭТ составляет 77 м²/г. При содержании в этом катализаторе от 1 до 7% европия общая поверхность уменьшается от 95 до 87 м²/г, при изменении концентрации иттрия от 1 до 7% величина общей поверхности варьирует от 75 до 62 м²/г.

Размер частиц металлической меди в восстановленных образцах меднокомплексных катализаторов, закрепленных ПВП на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, при модифицировании и без такового составляет 60–70 Å, согласно данным электронной микроскопии крупные плотные образования не обнаруживаются.

Несмотря на использование нового усовершенствованного метода приготовления меднокомплексного, закрепленного на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ полимерным лигандом катализатора [3], наблюдается зауглероживание катализатора, определенное методом РФА.

Из-за зауглероживания поверхности катализатора трудно определить распределение металлических частиц (Cu^0) по поверхности оксида алюминия при съемке на просвет. При вытравливании носителя HF и использовании метода реплик с экстракцией и с применением микродифракции установлено, что медь распределяется точно по цепочкам ПВП. При вытравливании носителя медь окисляется (размер частиц оксидов меди изменяется от 25 до 40–50 Å). Редкоземельные элементы присутствуют в виде оксидов Eu_2O_3 , Y_2O_3 , хотя возможно наличие более сложных оксидов, включающих оксиды двухвалентного европия.

Высокая дисперсность металлической меди в восстановленных образцах меднокомплексного, закрепленного ПВП на носителе катализатора является причиной высокой активности последнего. Модифицирование оксидами европия и иттрия практически не влияет на дисперсность металлической меди в восстановленных образцах закрепленных ПВП меднокомплексных катализаторов, активность также изменяется очень слабо. Введение иттрия незначительно повышает время реакции, очевидно, из-за увеличения зауглероживания поверхности в его присутствии.

Процесс гидрирования непредельных соединений на медных катализаторах лимитируется диссоциативной хемосорбцией водорода [9]. Повышение дисперсности частиц металлической меди при модифицировании оксидами европия и иттрия, образование высокодисперсных частиц меди при термообработке полимерметаллического комплекса, закрепленного на носителе, увеличивают поверхность металлической меди, повышают диссоциативную хемосорбцию водоро-

да и, соответственно, скорость процесса гидрирования алкинов.

Кроме того, следует учесть, что оксиды редкоземельных металлов способствуют восстановлению оксидов металлов до металлов [9,10], т.е. увеличивают скорость появления диссоциативно хемосорбированного водорода. При модифицировании 10% $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ оксидами европия и иттрия активность катализатора может повышаться в результате увеличения спилловера водорода [12].

Низкая теплота адсорбции этиленовой связи на меди, недостаточная для ее активации, является причиной высокой селективности гидрирования алкинов на медных катализаторах [13]. Стереоселективность меди связана с ее способностью образовывать при адсорбции водорода дигидридные комплексы, которые обеспечивают возможность синхронного присоединения двух атомов водорода к тройной связи с образованием *цис*-олефинов [14].

Таким образом, на 10% $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и том же катализаторе, модифицированном оксидами европия и иттрия, на 10% меднокомплексном катализаторе, закрепленном ПВП на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, в определенном режиме гидрирования 5,17-докозадиин превращается в *цис*-, *цис*-5,17-докозадиен со 100% выходом.

Повышение активности катализатора при модифицировании оксидами редкоземельных элементов и при закреплении меднокомплексного катализатора полимерным лигандом на носителе связано с ростом дисперсности металлической меди в восстановленных катализаторах.

Продукт стереоселективного гидрирования диинового углеводорода – *цис*-, *цис*-5,17-докозадиен является аттрактантом непарного шелкопряда.

ЛИТЕРАТУРА

1. Реутов О.А. Теоретические проблемы органической химии. М.: Изд-во МГУ, 1956. 492 с.
2. Патент РК 20877 (11/10/95).
3. Картоножкина О.И., Пак А.М., Жармагамбетова А.К., Жаксипбаев М.Ж., Заманбекова А.Т. // Изв. НАН РК. Сер. хим. 2005. №5. С.12-17.
4. Kauski S. // Pzzem.Chem.1190.V.69, N 3. С.107-112.
5. Пак А.М., Картоножкина О.И., Жаксипбаев М.Ж. и др. // Сб. докладов Международной конференции «Проблемы катализа 21-го века». Алматы, 2001. С.59-72.

6. Бацанов С.Е. Электроотрицательность элементов и химическая связь. Новосибирск, 1962. 196с.

7. Картоножкина О.И., Пак А.М., Слепов С.К., Издебская Г.Т. // Ж. прикл. химии.1996. Т.69, вып. 7. С. 1145-1147.

8. Пак А.М., Кильдибекова Г.А., Картоножкина О.И., Жақсипбаев М.Ж., Дилимбетов Б.Н. // Изв. Кореяского научно-технического общества «Кахак».1999. №2. С.38-43.

9. Parvusch V.I., Oelker P., Grange P., Delmon B. // Appl. Catal. 1998. V16, N 1, P.1-17.

10. Гудков Б.С., Субботин А.Н., Якерсон В.И. // Кинетика и катализ. 1984. Т. 25, вып. 6. С.909-912.

11. Ihanga R., Zibk F., Shib Q., Zhob Zo. // Applied Catalysis A: general. 2001. V.205, N 1-2. P.279-284.

12. Martinez-Arias A., Cataluna R., Conesa I.C., Soria I. // I. Phys. Chem B. 1998. V.102, N 5. P. 809-817.

13. Bachiller-Baeza B., Guerrero-Ruiz A., Rodriguez-Ramos I. // 4 th European congress on Catalysis. Rimini, Italy. Sept 5-10, 1999. Book of abstracts. 1999. P/1/040/-p.240.

14. Закумбаева Г.Д. Взаимодействие органических соединений с поверхностью металлов VIII группы. Алма-Ата: Наука, 1983. 304 с.

15. Iefremenko I.G., Zilberberg I.Z., Zhidomirov G.M., Pak A.M. // React.Kinet. Catal. Lett. 1995. V 56, N1. P.77-86.

Резюме

Сирек жер элементтерінің тотықтарымен модифицирленген және модифицирленбеген $g\text{-Al}_2\text{O}_3$ -ке отырғызылған мыс катализаторларында және $g\text{-Al}_2\text{O}_3$ -ке поливинилпиридин лигандымен бекітілген мыскомплекті катализаторларында гидрленудің белгілі технологиялық жағдайында 5,17-докозадин *цис*-, *цис*-5,17- докозадиен-ге 100% шығыммен айналады. Модифицирленген және бекітілген мыскомплекті катализаторларындағы реакциялардың жылдамдығы модифицирленбеген $g\text{-Al}_2\text{O}_3$ -ке қарағанда біршама жоғары. 10%

Институт органического катализа
и электрохимии им. Д.В. Сокольского МОН РК,
г. Алматы
Поступила 30.05.2006 г.