

М.Ж. ЖАКСИБАЕВ

СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ АЦЕТИЛЕНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ НА КАТАЛИЗАТОРАХ ИЗ МЕДНЫХ КОМПЛЕКСОВ, ПРИВЯЗАННЫХ ПОЛИМЕРНЫМ ЛИГАНДОМ К НОСИТЕЛЮ

Время реакции при гидрировании ацетиленовых производных на 10% Cu ПВП/г - Al_2O_3 , значительно ниже, чем при использовании 10% Cu/г- Al_2O_3 . Высокая активность катализаторов 10% Cu ПВП/г- Al_2O_3 связана, прежде всего, с высокой дисперсностью меди в этих катализаторах – 6–7 нм.

Известно, что медные и модифицированные оксидами редкоземельных элементов медные катализаторы в определенном режиме проводят стереоселективное гидрирование ацетиленовых соединений со 100% выходом цис-олефиновых соединений, являющихся компонентами или полупродуктами компонентов феромонов вредных насекомых [1,2].

Однако, процесс диссоциативной хемосорбции водорода, лимитирующий процесс, на меди идет с низкой скоростью [3]. Повышение дисперсности частиц металлической меди, должно способствовать повышению скорости диссоциативной хемосорбции водорода и соответственно скорости процесса. Известно, что полимер-

металлические комплексы, содержащие растворимые полимеры с функциональными группами, закрепленные на оксидах, при пиролизе образуют ультрадисперсные частицы металла на носителе [4,5]. В соответствии с этим была поставлена задача: разработать меднокомплексные катализаторы, привязанные к носителю (оксиду металла) полимерным лигандом (растворимый полимер с функциональными группами), и условия высокотемпературной обработки и восстановления приготовленных катализаторов, обеспечивающие при гидрировании ацетиленовых производных 100% выход цис-олефинов с более высокой скоростью, чем на обычных нанесенных катализаторах.

Катализаторы были приготовлены согласно методике, описанной в [6], при соотношении Cu: ПВП = 1: 0,5, температуре окислительной термообработки – 673К, времени окислительной термообработки – 2 часа. Восстановление в токе водорода проводили при 623К в течение 3 часов. Во всех приготовленных меднокомплексных катализаторах, закрепленных на г-Al₂O₃, содержание меди составляет 10 % мас., при модифицировании содержание иттрия – 1% мас., европия – 5% мас.

Гидрирование изучали на кинетической установке высокого давления в интервале давлений 6-10 МПа и диапазоне температур 373-413К. Результаты приведены в таблице.

При гидрировании 9-гексадецен-1-ола на 10% Cu ПВП/г-Al₂O₃ под давлением H₂ 8 МПа при 373К и давлении 6 МПа при 393К не достигается полная конверсия. В катализате обнаруживаются помимо цис-9-гексадецен-1-ола следы исходного спирта – 9-гексадецен-1-ола. Под давлением водорода 8 МПа при температуре 413К, а также под давлением водорода 10 МПа при температуре 393-413К процесс идет с полной конверсией и количественным выходом цис-9-гексадецен-1-ола. Реакция останавливается самопроизвольно после полного превращения ацетиленового спирта в цис-олефиновый. На катализаторах 10% Cu ПВП/г-Al₂O₃ реакция идет с более высокой скоростью, чем на катализаторах 10% Cu/г-Al₂O₃ различного приготовления. Время реакции на 10% Cu ПВП/г-Al₂O₃ в 2 раза ниже, чем на стандартном 10% Cu/г-Al₂O₃ и в 1,75 раза меньше, чем на том же катализаторе, приготовленном по усовершенствованной методике. Модифицирование 10% Cu ПВП/г-Al₂O₃ оксидами иттрия и европия не изменяет стереоспецифичности процесса. Активность катализатора повышается очень незначительно, а при гидрировании на 10% Cu ПВП/г-Al₂O₃, модифицированном оксидом европия (5% Eu), при 393К под давлением водорода 10 МПа вообще не изменяется.

При гидрировании 9-трикозина на 10% Cu ПВП/г-Al₂O₃ под давлением H₂ 6 МПа и 393К, а также под давлением H₂ 8 МПа и 373К, конверсия не является полной, основным продуктом является цис-9-трикозен, но в катализате обнаруживаются следы 9-трикозина, а при гидрировании под давлением H₂ 6 МПа – до 19% 9-трикозина. Полная конверсия исходного соединения отмечается под давлением водорода 8 МПа при температурах 393–413К, а также под давлением

H₂ 10 МПа при 393К. Единственным продуктом является цис-9-трикозен, выход которого составляет 100%. Время реакции на катализаторе 10% Cu ПВП/г-Al₂O₃ понижается в 5,6 раза по сравнению со стандартным катализатором 10% Cu/г-Al₂O₃ и в 3,6 раза относительно катализатора, приготовленного по усовершенствованной методике. На 10% Cu ПВП/г-Al₂O₃, модифицированных оксидами иттрия (1% Y) и европия (5% Eu), время реакции практически не изменяется, за исключением случая гидрирования на 10% Cu ПВП/г-Al₂O₃, модифицированном оксидом европия, под давлением водорода 10 МПа при 413К. При этом время реакции понижается в 5,0 раз по сравнению с 10% Cu/г-Al₂O₃, приготовленном по усовершенствованной методике.

При гидрировании 5,17-докозадиена на меднокомплексном катализаторе, закрепленном на г-Al₂O₃ ПВП, под давлением водорода ниже 8 МПа и температуре меньше 393К гидрирование является неполным, в катализате присутствует наряду с z-,z-диеновым соединением исходный 5,17-докозадиен. В случае проведения процесса под давлением водорода 8–10 МПа и температуре 393–413К весь исходный 5,17-докозадиен конвертируется в цис-,цис-5,17-докозадиен, выход которого составляет 100% (табл.). Время реакции под давлением H₂ 8 МПа и при температуре 393К в 17,5 раза ниже, чем на стандартном 10% Cu/г-Al₂O₃ и в 10 раз ниже по сравнению с катализатором, приготовленном по усовершенствованной методике.

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

При 393К и давлении 8 МПа модифицирование оксидом иттрия в незначительной степени повышает время реакции, очевидно, иттрий несколько увеличивает зауглероживание поверхности катализатора, что вызывает понижение его активности. Модифицирование оксидом европия в незначительной степени снижает время реакции. На катализаторе 10% Cu ПВП/г-Al₂O₃ время реакции при гидрировании 5,17-докозадиена под давлением H₂ 10 МПа при 393 К снижается в 9,2 раза по сравнению с катализатором, приготовленном по усовершенствованной методике. В случае модифицирования 10% Cu ПВП/г-Al₂O₃ оксидом европия (5% Eu) при тех же условиях проведения процесса время реакции снижается

Таблица. Стереоселективное гидрирование ацетиленовых производных на Cu ПВП/г-Al₂O₃ катализаторах и тех же катализаторах, модифицированных оксидами иттрия и европия.

Катализатор	Модификатор, содержание редкоземельного элемента	Р, МПа	T, K	ф, время реакции, мин.	Состав катализата (ГЖХ), %			
					Цис-9-гексадецен-	Транс-9-гексадецен-	Гексадеканол	9-гексадецин-
*10% Cu /г - Al ₂ O ₃ **10% Cu/г - Al ₂ O ₃ 10% Cu ПВП/г - Al ₂ O ₃	Без модификатора	0	8	393	160	100	-	-
		0	8	393	140	100	-	-
		6	393	90	~100(99,9)	-	-	следы
		0	8	373	95	~100(99,9)	-	следы
		8	393	80	100	-	-	-
	Оксид иттрия (1% Y)	8	413	65	100	-	-	-
		10	393	40	~100(99,9)	-	-	следы
		8	393	65	100	-	-	-
	Оксид европия (5% Eu)	8	413	50	100	-	-	-
		10	393	30	100	-	-	-
		8	393	70	100	-	-	-
10% Cu ПВП/г - Al ₂ O ₃	Без модификатора	8	393	80	100	-	-	-
		8	413	65	100	-	-	-
		10	393	40	~100(99,9)	-	-	следы
		8	393	65	100	-	-	-
		8	413	50	100	-	-	-
	Оксид иттрия (1% Y)	10	393	30	100	-	-	-
		8	393	70	100	-	-	-
		8	413	60	100	-	-	-
	Оксид европия (5% Eu)	10	393	40	100	-	-	-
		8	393	70	100	-	-	-
9-трикоzin								
30	Катализатор	Модификатор. Содержание редкоземельного элемента	Р, МПа	T, K	ф, время реакции, мин.	Состав катализата (ГЖХ), %		
						Цис-9-трикоzin	Транс-9-трикоzin	Трикоzan
	*10% Cu /г - Al ₂ O ₃ **10%Cu/г- Al ₂ O ₃	0	8	393	170	100	-	-
		0	8	393	110	100	-	-
		8	413	90	100	-	-	-
		6	393	90	81	-	-	19
		8	393	30	100	-	-	-
	Оксид иттрия (1% Y)	10	393	30	100	-	-	-
		8	373	40	~100(99,9)	-	-	следы
		8	393	30	100	-	-	-
		10	393	25	100	-	-	-
		8	413	20	100	-	-	-
10% Cu ПВП/г - Al ₂ O ₃	Без модификатора	8	393	30	100	-	-	-
		8	413	20	100	-	-	-
		10	393	30	100	-	-	-
		10	413	20	100	-	-	-
		8	393	25	100	-	-	-
	Оксид европия (5% Eu)	8	413	18	100	-	-	-
		8	413	25	100	-	-	-
		10	393	25	100	-	-	-
		8	393	25	100	-	-	-
		10	393	25	100	-	-	-

Катализатор	Модификатор. Содержание редкоземельного элемента	Р, МПа	Т, К	φ, время реакции, мин.	Состав катализата (ГЖХ), %			
					Z,Z-5,17-докозадиен	E,E-5,17-докозадиен	Докозан	5,17-докозадиин
*10% Cu /г - Al ₂ O ₃	Без модификатора	8	393	175	100	-	-	-
		8	413	155	100	-	-	-
**10%Cu/г - Al ₂ O ₃	Без модификатора	8	393	100	100	-	-	-
		10	393	65	100	-	-	-
10% Cu ПВП/г - Al ₂ O ₃	Без модификатора	6	393	80	82	-	-	18
		8	373	42	92	-	-	8
		8	393	10	100	-	-	-
		8	413	8	100	-	-	-
		10	393	9	100	-	-	-
10% Cu ПВП/г - Al ₂ O ₃	Y ₂ O ₃ 1% Y 1% Y	8	393	11	100	-	-	-
		8	413	9	100	-	-	-
		10	393	7	100	-	-	-
10% Cu ПВП/г - Al ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃ 5% Eu 5% Eu	8	393	9	100	-	-	-
		8	413	7	100	-	-	-
		10	393	6	100	-	-	-
10% Cu ДЭА/г - Al ₂ O ₃	0	10	393	12	100	-	-	-
	0	10	413	10	100	-	-	-
	Y ₂ O ₃ 1% Y Eu ₂ O ₃ 5% Eu	10	393	10	100	-	-	-
		10	413	8	100	-	-	-

* стандартный катализатор 10% Cu/г - Al₂O₃.**катализатор 10% Cu/г - Al₂O₃, приготовленный по усовершенствованной методике.

в 10,8 раза относительно катализатора, приготовленного по усовершенствованной методике.

Результаты физико-химических исследований показали, что во всех модифицированных катализаторах (данные РФА) присутствует металлическая медь без каких-либо примесей посторонних атомов в ее кристаллической решетке. Отсутствие четких дифракционных максимумов от соединений модификатора может быть связано с тем, что оксиды РЗЭ образуют тонкие поверхностные пленки на оксиде алюминия и меди или рентгеноаморфные соединения, которые являются результатом твердофазных взаимодействий оксида меди, оксида иттрия и оксида алюминия, хотя могут иметь место оба этих фактора. Данные измерения общей поверхности свидетельствуют о некотором уменьшении общей поверхности, что может быть связано с приведенными выше факторами. По данным электронной микроскопии размер частиц меди в катализаторах 10% Cu ПВП/г-Al₂O₃ после термообработки составляет 6-7 нм. Повышение активности катализаторов 10% Cu ПВП/г-Al₂O₃ по сравнению с катализаторами 10% Cu/г-Al₂O₃ связано с ростом дисперсности меди. В катализаторах 10% Cu/г-Al₂O₃ размер частиц меди изменяется от 4-6 нм до 200-300 нм.

В катализаторах 10% Cu/г-Al₂O₃ не наблюдается заметного повышения количества термодесорбированного водорода. Очевидно, основной причиной повышения активности является повышение дисперсности частиц меди. Хотя в [8], нами выдвинута гипотеза, что роль донорного модификатора заключается в снижении работы выхода электрона из медных атомов. При этом облегчается электронный перенос с меди на водород с заселением разрыхляющей орбитали связи H-H. Величина общей поверхности катализатора 10% Cu/г-Al₂O₃ составляет 77 м²/г. В случае модифицирования при содержании в катализаторе от 1 до 7% европия величина общей поверхности изменяется от 95 до 87 м²/г, при изменении концентрации иттрия от 1 до 7% величина общей поверхности изменяется от 75 до 62 м²/г. Для комплексных медных катализаторов, закрепленных ПВП на оксиде алюминия, не наблюдается заметного снижения величины общей поверхности при модифицировании оксидами РЗЭ, не создаются условия для «декорирования». Поэтому вряд ли в случае катализаторов 10% Cu ПВП/г-Al₂O₃, решающую роль в повышении активнос-

ти будет играть снижение работы выхода электрона. Повышение активности очевидно, в основном, связано с ростом дисперсности меди.

Высокая селективность меди при гидрировании ацетиленовых соединений связана, прежде всего, с низкой теплотой адсорбции этиленовой связи, недостаточной для ее активации и прохождения каталитической реакций [7].

Стереоселективность медных катализаторов можно объяснить способностью меди образовывать дигидридные комплексы при адсорбции водорода, что дает возможность синхронного присоединения двух атомов водорода с одной стороны тройной связи с образованием цис-олефинового соединения [2].

Все синтезированные цис-олефиновые соединения являются компонентами или полупродуктами компонентов феромонов насекомых-вредителей, за исключением цис-9-трикозена – полового феромона муhi домашней. Цис-9-гексадецен-1-ол – главный компонент феромона серой зерновой совки, продукт стереоселективного гидрирования 5,17-докозадиена является атTRACTантом непарного шелкопряда.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пак А.М., Картоножкина О.И., Слепов С.К., Издебская Г.Т. // Известия РАН (Россия). Сер. хим. 1996, №5, с.1147-1150.
2. Iefremenko I.G., Zilberberg I.Z., Zhidomirov G.M., Pak A.M. // React. Kinet. Catal. Lett. 1995, V 56, №1, P.77-86.
3. Гудков Б.С., Субботин А.Н., Якерсон В.И. // Кинетика и катализ, 1984, Т. 25, вып.6. С.909-912.
4. Jamai Hissashi, Sakurai Hizoyuki, jamagizi Takanki etk. // J. Appl. Polym. Sci. 1994. V. 54 №12.P.1795-1780.
5. Chiardelli F., Tsuchida E., Wozle D. Macromolekule Metal Complexes. Berlin: Spzingen-Verlag. 1996.P. 212.
6. Пак А.М., Жаксибаев М.Ж., Картоножкина О.И., Жармагамбетова А.К., Заманбекова А.Т. // Изв. научн. техн. общ. «Кахак», 2006, №(14), С. 45-50.
7. Закумбаева Г.Д. Взаимодействие органических соединений с поверхностью металлов VIII группы. Алма-Ата: Наука. 1983. 304с.
8. Жаксибаев М.Ж., Мальхин С.Е., Ларичев Ю.В., Пак А.М. // Кинетика и катализ, 2008, Т. 49, №4.

Резюме

10% Cu ПВП/γ-Al₂O₃ катализаторында ацетилен туындыларын сутектендіру реакциясының уақыты 10% Cu/γ-Al₂O₃ катализаторына қарағанда көп ессе аз. 10% Cu ПВП/m-Al₂O₃ катализаторларының жоғары белсенділігі олардың құрамындағы мыстың өте ұсақтығымен байланысты – 6-7 нм.

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

Поступила 20.06.2008 г.