

К.С. КУЛАЖАНОВ¹, Т.О. ОМАРКУЛОВ¹,
М.Ш. СУЛЕЙМЕНОВА¹, Г.Н. ШАРИФКАНОВА¹, А.С. ЖУМАКАНОВА²

ВЛИЯНИЕ МЕТОДА МОДИФИЦИРОВАНИЯ 0,5% Pd/ZnO-КАТАЛИЗATORA АЦЕТАТОМ МЕДИ НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ ГИДРИРОВАНИЯ ПАК-C₆ В СООТВЕТСТВУЮЩИЙ ДИЕНОВЫЙ СПИРТ

Алматинский технологический университет МОН РК¹,
Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В.Сокольского²

Изучено влияние метода модификации 0,5% Pd/ZnO-катализатора ацетатом меди при гидрировании ПАК-C₆ в соответствующий диеновый спирт. В результате этих исследований разработана эффективная технология модификации 0,5% Pd/ZnO-катализатора ацетатом меди и подобраны рациональные условия ведения процесса (РН₂, Т и т.д.), при которых выход целевого продукта составляет 99,9%.

Реакция жидкофазной гидрогенизации ацетиленовых карбинолов является одной из самых распространенных в различных отраслях химической, нефтехимической и пищевой промышленности [1,2]. Благодаря этой реакции синтезируются ирабатываются большое количество продуктов и полупродуктов, имеющих важное народно-хозяйственное значение. Например, олефиновые и диеновые спирты получаемые селективным гидрированием ацетиленов карбинолов C₆ (ТАК – C₆; 3 – метилпентен – 4 – ин – 1 –ол-3; ПАК – C₆; 3 – метилпентен – 2 – ин – 4 –ол – 1) нашли широкое применение в промышленном синтезе витамина «А» и в создании новых лекарственных препаратов и биологический активных веществ [2-4]. Следует отметить, что эти карбинолы являются хорошими модельными соединениями для изучения избирательности и механизма каталитических реакций [1]. В связи с этим изучение кинетики и избирательности гидрирования ацетиленовых карбинолов C₆ и создание новых эффективных каталитических систем для их селективного гидрирования представляет не только теоретический интерес, но и имеет большое практическое значение.

Целью настоящего исследования является установление основных закономерностей влияния природы металла-катализатора, носителя, растворителя, модифицирующих добавок, способа модификации и основных параметров введение процессе (РН₂, Т и т.д.) на селективность гидрирования ПАК-C₆ в соответствующий диеновый спирт и разработка эффективного катализатора, обеспечивающий практически 100% выход целевого продукта.

Ранее нами было изучено, что в ряду металлов платиновой группы Pd-чернь обладает большей селективностью при гидрировании ТАК- и ПАК-C₆, чем Pt, Rh, Ru-черни [3, 4]. Поэтому в данной работе предлагаются результаты исследования активности и избирательности нанесенных палладиевых катализаторов в реакции гидрирования ПАК- и ТАК-C₆ в соответствующие диеновые спирты.

В качестве носителей были выбраны широко применяемые для приготовления промышленных катализаторов оксиды алюминия, цинка, магния и карбонат кальция. Нанесенные палладиевые катализаторы готовили различными способами: методами пропитки и соосаждения, цитратным способом и т.д.

Для осуществления экспериментов использовался хроматографически чистый ПАК-C₆ очищенный вакуумной рефракцией. Физико-химические константы соответствуют справочным данным. Более подробно преимущество и недостатки методики эксперимента, способы получения катализаторов и хроматографический анализ продуктов реакции описаны в [3,4].

Применение носителя во всех случаях на 2-3 порядка увеличивало удельную активность катализатора по сравнению с Pd-чернью (табл.1).

По селективности (табл.1) изученные катализаторы можно расположить в следующий ряд:

Pd/ZnO > Pd/CaCO₃ > Pd/MgO > Pd/Al₂O₃

(по выходу третичного диенового карбинола C₆, ТДЕК);

Pd/CaCO₃ > Pd/ ZnO > Pd/Al₂O₃

(по выходу первичного диенового карбинола C₆; ПДЕК).

Таблица 1. Свойства палладиевых катализаторов в реакции гидрирования ТАК и ПАК-С₆ в этаноле

| № | Характеристика | Носители | | | |
|--------------------|--|-------------------|--------------------------------|-------|-------|
| | | CaCO ₃ | Al ₂ O ₃ | MgO | ZnO |
| ТАК-С ₆ | | | | | |
| 1 | Активность, ммоль Н ₂ /сек·г Pd | 380 | 220 | 314 | 250 |
| 2 | Удельная поверхность, м ² /г | 5,1 | 111,2 | 138,2 | 7,6 |
| 3 | Удельная активность, моль Н ₂ /сек·м ² | 0,150 | 0,004 | 0,005 | 0,066 |
| 4 | Селективность, % | 70,4 | 65,9 | 70,3 | 76,4 |
| 5 | Порядок реакции по субстрату | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 6 | Порядок реакции по Н ₂ | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 7 | Каждущаяся Е _A кДж/моль | 73,0 | 90,0 | 77,8 | 87,8 |
| ПАК-С ₆ | | | | | |
| 1 | Активность, ммоль Н ₂ /сек·г Pd | 820 | 100 | - | 170 |
| 2 | Удельная активность, ммоль /сек·м ² | 0,322 | 0,018 | - | 0,045 |
| 3 | Селективность, % | 72,3 | 64,5 | - | 68,3 |
| 4 | Порядок реакции по субстрату | 0 | 0 | - | 0 |
| 5 | Порядок реакции по Н ₂ | 1 | 1 | - | 1 |
| 6 | Каждущаяся Е _A кДж/моль | 62,0 | 98,0 | - | 104,0 |

Таким образом, катализаторы на носителях основного характера (CaCO₃, MgO, ZnO) проявляют большую избирательность, чем в случае кислого носителя (Al₂O₃), что, вероятно, связано с образованием новых активных центров типа Pd_n Zn_m и укреплением энергии связи Me-H. Поскольку носители с основными свойствами способствуют селективному гидрированию ТАК и ПАК-С₆ в соответствующие диеновые спирты, нами было изучено действие палладиевых катализаторов, нанесенных на окислы редкоземельных элементов (РЗЭ), которые проявляют исключительно основные свойства.

При гидрировании ТАК-С₆ активность 1,0% Pd/X (где: X-оксид РЗЭ) несколько превышала таковую для Pd/ZnO, MgO и CaCO₃. Это связано, видимо, со свойствами РЗЭ, которые в присутствии металлов VIII-группы могут поглощать значительные количества водорода, что приводит к образованию гидридов.

По селективности катализаторы можно расположить в следующий ряд: Pd/Lu₂O₃ (78,5%) ≈ Pd/Eu₂O₃ (78,5%) > Pd/Tm₂O₃ (74,2%) > Pd/Pr₂O₃ (70,0%).

Следовательно, по избирательности действия эти катализаторы превышают Pd/Al₂O₃ (носитель кислого характера).

Отметим, что при гидрировании ТАК и ПАК-С₆ на нанесенных никелевых катализаторах заводского производства Ni-Cr₂O₃ и Ni/Al₂O₃ активность и селективность их не превышала характерную для палладиевых контактов.

На основании этих исследований в качестве селективных катализаторов для гидрирования ТАК-и ПАК-С₆ в диеновые спирты были выбраны 0,5% Pd/ ZnO и CaCO₃.

В дальнейшем нами были проведены исследования по изучению влияния природы растворителя и модифицирующих добавок на избирательность гидрирования ТАК и ПАК-С₆ в соответствующие диеновые спирты в присутствии указанных катализаторов.

Из наших данных следует, что по избирательности гидрирования ТАК и ПАК-С₆ в соответствующие диеновые спирты на нанесенных палладиевых катализаторах (0,5% Pd/ZnO и CaCO₃) изученные растворители могут быть расположены в следующей последовательности:

вода, гексан (80-85%) > спирты C₂-C₈ (72-80%) >

ДМФА, диоксан, метанол (62-72%)

Между свойствами растворителей, активностью и селективностью процесса гидрирования изученных ацетиленовых карбинолов С₆ определенной корреляции не найдено. При этом установлено, что максимальная селективность достигается в воде. Вероятно, прочность адсорбции воды выше, чем образующихся диеновых и виниловых спиртов (за счет неподеленной пары электронов кислорода), что способствует повышению селективности процесса.

Следовательно, варьируя влияние растворителя, можно увеличить селективность процесса на 13-15%. Изучение влияние растворителя показало, что этанол может быть заменен другим низшим спиртом, например, изопропанолом.

С целью повышения выхода целевого продукта нами было изучено влияние модифицирующих добавок: ацетатов железа, свинца, марганца, меди, сульфатов цинка, кадмия, иодидов калия, лития, цинка, меди и действия хинолина. Все эти добавки увеличивали селективность катализатора (0,5% Pd/ZnO), но при этом резко снижали скорость реакции (таблица 2). Максимальный эффект был достигнут при добавлении ацетата меди в количестве 0,15% от веса катализатора при гидрировании в воде и 0,4% при гидрировании в этаноле (добавление ацетата меди в гидрируемый раствор ПАК-C₆). Выход целевого продукта при этом составляет 98,2-98,5%. Эти же количества добавки сохраняются в случае применения 0,5% Pd/CaCO₃.

Таблица 2. Состав катализатора при гидрировании ТАК и ПАК-C₆ на 0,5% Pd/ZnO (0,1г), модифицированном различными добавками при 2,0 МПа и 303 К

| Добавки | % от веса катализатора | Время реакции, час | Состав катализатора, % | | | | Раство-ритель |
|--|------------------------|--------------------|------------------------|------|------|-------|---------------|
| | | | ТАК | ТДЕК | ТВК | ТК | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| Без добавки | - | 0,5 | следы | 59,6 | 32,6 | 7,7 | этанол |
| Fe(oAc) ₂ | 0,7 | 5-6 | 1,6 | 66,5 | 26,2 | 5,4 | этанол |
| Pb(oAc) ₂ | 1,4 | 7 | следы | 68,5 | 22,2 | 9,3 | этанол |
| Mn(oAc) ₂ | 0,4 | 2 | следы | 66,0 | 28,9 | 5,1 | этанол |
| Cu(oAc) | 0,4 | 8-9 | следы | 97,2 | 2,0 | - | этанол |
| Cu(oAc) | 0,15 | 8 | следы | 96,5 | 3,5 | - | вода |
| CdSO ₄ | 0,3 | 5,5 | 2,0 | 67,0 | 22,9 | 8,1 | этанол |
| ZnSO ₄ | 1,0 | 8,0 | следы | 90,4 | 9,6 | - | вода |
| ZnI ₂ | 0,7 | 6,0 | следы | 84,0 | 16,0 | - | вода |
| CuI | 0,15 | 7 | следы | 80,9 | 19,1 | - | вода |
| LiI | 0,5 | 7 | следы | 77,8 | 22,2 | следы | вода |
| KI | 0,5 | 7,5 | 0,6 | 76,0 | 23,4 | следы | вода |
| Cu(oAc) ₂ + хинол (10%) | 0,15 | 9,5 | следы | 97,7 | 2,3 | - | вода |
| 1 | 2 | 3 | ТАК | ПДЕК | ПВК | ПК | 8 |
| ZnSO ₄ | 1,0 | 8,5 | следы | 91,0 | 9,0 | - | вода |
| CuI | 0,15 | 7,5 | следы | 78,5 | 21,5 | - | вода |
| Cu(oAc) ₂ | 0,4 | 9 | следы | 98,2 | 1,8 | - | этанол |
| Cu(oAc) ₂ | 0,15 | 8,5 | следы | 98,5 | 1,5 | - | вода |
| Cu(oAc), введен в катализатор при приготовлении. | 0,25 | 9,0 | - | 99,9 | 0,1 | | этанол |

На основании изложенного можно заключить, что для селективного гидрирования ТАК-и ПАК-C₆ в соответствующие диеновые спирты необходимо использовать 0,5% Pd/ZnO, CaCO₃-катализаторы, модифицированные ацетатом меди, которые обеспечивают 98,2-98,5% выхода целевых продуктов.

При этом нами было показано, что модифицирование 0,5% Pd/ZnO-катализатора введением ацетата меди в гидрируемый раствор ПАК-C₆ не обеспечивает количественного выхода целевого продукта и выход диенового спирта C₆ составляет 98,2-98,5%. Поэтому для устранения указанного недостатка нами были проведены исследования по изучению влияния метода модификации 0,5% Pd/ZnO-катализатора ацетатом меди при гидрировании ПАК-C₆ в соответствующий диеновый спирт.

Модификация 0,5% Pd/ZnO-катализатора ацетатом меди проводили тремя способами:

1. Модифицирующую добавку вводили в реакционную систему (в гидрируемый раствор) перед началом опыта;
2. Катализатор обрабатывали раствором модифицирующей добавки (определенной концентрации) в атмосфере водорода в течение нескольких часов;
3. Модификацию катализатора осуществляли в процессе его приготовления, т.е. пропитывали (или осаждали) носитель модифицирующей добавкой совместно с активной фазой.

Из полученных данных (таблица 2) следует, что модифицирование 0,5% Pd/ZnO – катализатора ацетатом меди в процессе его приготовления обеспечивает почти количественный выход целевого продукта (99,9%).

Таким образом, нами впервые разработана эффективная технология модификации 0,5% Pd/ZnO – катализатора ацетатом меди и подобраны рациональные условия ведения процесса (P_{H_2} , Т и т.д.), при которых выход целевого продукта составляет 99,9%.

По результатам проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Установлено, что селективность нанесенных палладиевых катализаторов (0,5% Pd/ ZnO, $CaCO_3$) при гидрировании ТАК-и ПАК- C_6 в соответствующие диеновые спирты на 10-15% больше, чем у Pd-черни.

2. Показано, что носители проявляющие основные свойства (0,5% Pd/ ZnO, $CaCO_3$ РЗЭ) повышают избирательность процесса (по выходу диенового спирта C_6) на 5-8% по сравнению с носителями кислого характера (Al_2O_3).

3. Найдено, что варьированием природы растворителя можно на 13-15% повысить выход целевого продукта; наибольшая селективность процесса достигается при гидрировании в воде, этаноле и изопропаноле.

4. Впервые показано, что катионы Cu (II) являются высокоеффективной модифицирующей добавкой для селективного гидрирования ТАК- и ПАК- C_6 в диеновые спирты (с выходом 98-99%).

5. Разработана эффективная технология модификации 0,5% Pd/ZnO-катализатора ацетатом меди и подобраны рациональные условия ведения процесса (P_{H_2} , Т и т.д.), при которых выход целевого продукта составляет 99,9%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сокольский Д.В. Гидрирование в растворах. – Алма-Ата: Наука, 1979. – 364 с.
2. Шнайдман Л.О. Производство витаминов. – М: Пищевая промышленность, 1973. – 438 с.
3. Кулажанов К.С., Омаркулов Т.О., Сейтжанов А.Ф., Нурахметова А.Р. Кинетическая модель гидрирования ТАК- и ПАК- C_6 на металлах платиновой группы // Вестник КазНПУ им. Абая. – Алматы, 2011. № 3 (29). – сер. ест.-географ. – С.23-28.
4. Омаркулов Т.О., Шокыбаев Ж.А. Избирательность нанесенных палладиевых катализаторов в селективном гидрировании ацетиленовых карбинолов C_6 // Вестник КазНПУ им.Абая. Алматы, 2009. №3 (21). сер.ест.-географ. С.32-35.

Құлажанов К.С., Омарқұлов Т.О., Сүлейменова М.Ш., Шарифқанова Г.Н., Жұмақанова А.С.

0,5% Pd/ZnO-КАТАЛИЗАТОРЫН МЫС АЦЕТАТЫМЕН ТҮРЛЕНДРУ ӘДІСІНІҢ C_6 -БАК-ТІ ДИЕНДІ СПИРТКЕ ДЕЙІН СУТЕКТЕНДІРУ ТАЛҒАМДЫЛЫҒЫНА ТИГІЗЕТІН ӘСЕРІ

0,5% Pd/ZnO-катализаторын мыс ацетатымен түрлендіру әдісінің C_6 -БАК-ті диенді спиртке дейін сутектендіру талғамдылығына тигізетін әсері зерттелген. Зерттеу нәтижесінде шығымы 99,0-100,0% қажетті өнім беретін 0,5% Pd/ZnO-катализаторын мыс ацетатымен түрлендіру технологиясы жасалған және реакцияны тиімді өткізу жағдайлары (P_{H_2} , Т және т.б.) анықталған.

Kulazhanov K., Omirkulov T., Suleymanova M., Sharifkanova G., Zhumakanova A.

THE INFLUENCE OF MODIFICATION METHOD OF 0,5 % OF THE Pd/ZnO-CATALYST WITH COPPER ACETATE AT HYDROGENATION OF FAC- C_6 TO RELEVANT DIENE ALCOHOL

The influence of modification method of 0,5 % of the Pd/ZnO-catalyst with copper acetate at hydrogenation of FAC- C_6 to relevant diene alcohol is studied. As a result of these research the effective technology of 0,5 % Pd/ZnO-catalyst modification with copper acetate is developed; and efficient conditions of conducting the process (P_{H_2} , T etc.) at which the output of a target product counts 99,9 % are picked up.