

УДК 544.473:66.097.3

ВЛИЯНИЕ ПОРИСТОСТИ СВЕРХСШИТОГО ПОЛИСТИРОЛА НА ПОВЕДЕНИЕ ПАЛЛАДИЙ СОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ АЛКИНОЛОВ

Д.Д. Гончар, студент 4-го года обучения по направлению подготовки
 Химическая технология, кафедра биотехнологии и химии

А.В. Бертова, студент 4-го года обучения по направлению подготовки
 Химическая технология, кафедра биотехнологии и химии

Л.Ж. Никошвили, к.х.н., доцент кафедры биотехнологии и химии
 Тверской государственный технический университет
 г. Тверь

Возрастающие потребности в продукции химико-фармацевтической и пищевой промышленности требуют создания новых путей получения биологически активных соединений. В основе ряда существующих в настоящее время синтезов лежат реакции селективного каталитического гидрирования. Так, селективное каталитическое гидрирование ацетиленовых спиртов (дегидролиналола, диметилэтинилкарбинола (ДМЭК) и дегидроизофитола) до соответствующих спиртов с двойной связью (линалола, диметилвинилкарбинола (ДМВК) и изофитола (ИФ)) используется в производстве душистых веществ, биологически активных соединений, лекарственных препаратов и витаминов Е и К [1]. Ацетиленовые спирты, в свою очередь, можно синтезировать различными путями, одним из которых является комбинация реакций C_3 и C_2 элонгаций. Исходными материалами служат ацетон, этин и водород. При этом за реакциями элонгации часто следуют реакции каталитического гидрирования (рисунок 1) [2]

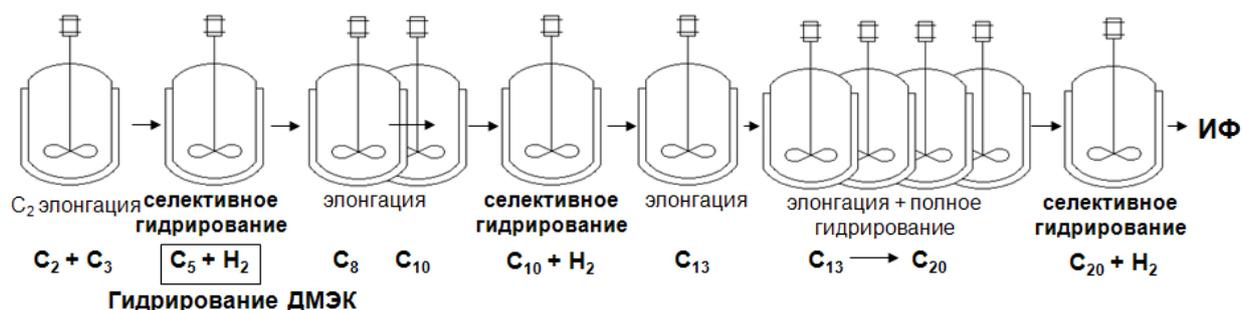


Рис. 1 – Схема промышленного синтеза ацетиленовых спиртов

Исторически первым промышленным катализатором селективного гидрирования ацетиленовых спиртов стал предложенный Линдляром Pd/CaCO₃, модифицированный ацетатом свинца и хинолином, который обеспечивает селективность 95% при 100% конверсии. Однако использование этих модификаторов приводит к загрязнению целевого продукта и экологически небезопасно [2]. В настоящее время полимерные материалы

являются наиболее перспективными носителями для синтеза катализаторов на основе наночастиц благородных металлов. Использование полимер-содержащих нанокатализаторов позволяет избежать недостатков традиционных каталитических систем и, как следствие, снизить расходы благородного металла, повысить качество целевых продуктов и экологичность производств [1]. Вышеперечисленные обстоятельства определяют актуальность исследований, направленных на создание новых металлополимерных катализаторов.

В рамках данной работы методом импрегнации раствором прекурсора металла $(\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2)$ в тетрагидрофуране) был синтезирован ряд Pd-содержащих катализаторов (расчетное содержание палладия 0.5 мас.%) на основе сверхсшитого полистирола (СПС) и изучены их свойства в реакции селективного гидрирования тройной связи ДМЭК до ДМБК. Уникальные свойства СПС – огромная внутренняя поверхность, а также способность к набуханию, способствуют формированию каталитически активных наночастиц и их стабилизации в порах носителя. СПС получают путем химического включения метиленовых групп между соседними фенильными кольцами в растворенном гомополимере полистирола или гелеобразном поли(стирол-*n*-дивинилбензол)-сополимере в присутствии дихлорэтилена.

Необходимо отметить, что в данной работе использовался СПС, производимый компанией Purolite® (Великобритания) марки MN270 с преобладающей микропористостью (удельная площадь поверхности, определенная по модели БЭТ, составляет 1373 м²/г), а также СПС, синтезированный в Институте элементоорганических соединений РАН им. А.Н. Несмеянова, отличающийся преобладающей мезопористостью (максимум распределения пор по объему приходится на поры диаметром 20-80 нм, удельная площадь поверхности, определенная по модели БЭТ, составляет 697 м²/г).

Реакция гидрирования ДМЭК проводилась при температуре 90°C в термостатируемом стеклянном реакторе при атмосферном давлении водорода с использованием толуола в качестве растворителя. Катализат анализировали методом газовой хроматомасс-спектрометрии (Shimadzu GCMS-QP2010S).

Как исходные носители, так и полученные катализаторы, были охарактеризованы с использованием метода низкотемпературной адсорбции азота, просвечивающей электронной микроскопии, ИК-Фурье спектроскопии и рентгенофотоэлектронной спектроскопии.

Было показано, что использование MN270 в качестве носителя позволяет синтезировать наночастицы Pd(0) с достаточно узким распределением по размерам (рисунок 2). При этом структура полимера остается неизменной в ходе синтеза каталитической системы и ее тестирования в реакции гидрирования ДМЭК. По результатам каталитического тестирования было обнаружено, что наилучшие результаты по активности и селективности (94% селективность по ДМБК при 100% конверсии ДМЭК за 2.5 ч реакции) достигаются при использовании в качестве носителя микропористого СПС

марки MN270, что может быть связано с наибольшим количеством активных центров и равномерным их распределением в матрице СПС. В случае образца на основе мезопористого СПС селективность осталась неизменной 94-95%, однако наблюдалась более низкая активность, вероятно, из-за неудовлетворительного распределения ацетата палладия внутри полимерной матрицы.

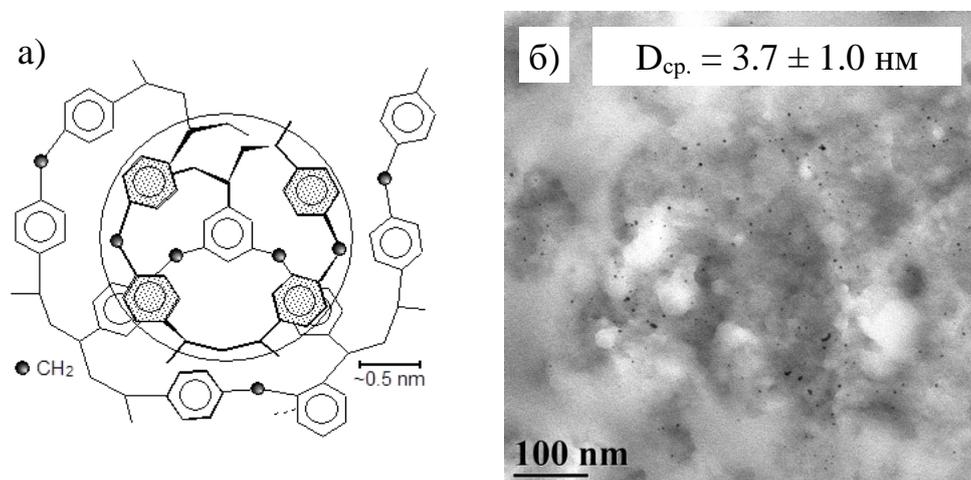


Рис. 2 – Схематичное изображение структуры СПС (а) и микрофотография катализатора Pd/MN270 (б)

Дальнейшие исследования будут направлены на изучения влияния молекулярной массы ацетиленового спирта на каталитическую активность и селективность. В случае Pd/MN270 известно, что с увеличением длины углеводородной цепочки до C₂₀ каталитическая активность снижается вследствие внутридиффузионных ограничений [3], поэтому СПС с преобладанием мезопор может послужить эффективным катализатором гидрирования длинноцепочечных алкинолов.

Список литературы:

1. *Валецкий, П.М.* Наноразмерные катализаторы в тонком органическом синтезе – основа для разработки инновационных технологий в фармацевтической отрасли / П.М.Валецкий, М.Г. Сульман, Л.М. Бронштейн, Э.М. Сульман, А.И. Сидоров, В.Г. Матвеева // Российские нанотехнологии, 2009. - № 9-10. - С. 94-108.
2. *Bonrath, W.* Catalysis in the industrial preparation of vitamins and nutraceuticals / W. Bonrath, M. Eggersdorfer, T. Netscher // Catal. Today, 2007. - V.121. - P. 45-57.
3. *Sulman, E.* Palladium containing catalysts based on hypercrosslinked polystyrene for selective hydrogenation of acetylene alcohols / E. Sulman, L.Zh. Nikoshvili, V.G. Matveeva, I.Yu. Tyamina, A.I. Sidorov, A.V. Bykov, G.N. Demidenko, B.D. Stein, L.M. Bronstein // Top. Catal., 2012. - V.55. - P. 492-497.