

УДК 541.128.13:542.975'973:541.64

Влияние полимеров на формирование наноразмерных палладиевых катализаторов и их активность и селективность в гидрировании ацетиленовых спиртов

А. К. Жармагамбетова, А. Т. Заманбекова, А. С. Дарменбаева,
А. С. Ауезханова, А. И. Джумекеева, Э. Т. Талгатов

АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского»
ул. Кунаева, 142, Алматы 050010, Республика Казахстан. E-mail: a.zharmagambetova@ifce.kz

Изучено влияние полимеров на формирование наноразмерных палладиевых катализаторов селективного гидрирования ацетиленовых спиртов до алкенолов. Комплексом физико-химических методов (ПЭМ, РФЭС) показано формирование на носителе ZnO наночастиц палладия размером 1–4 нм, стабилизированных полиэтиленгликолем или пектином, что способствует повышению активности и селективности катализаторов.

Ключевые слова: селективное гидрирование, 3,7,11-триметилдодецин-1-ол-3, 3,7,11,15-тетраметилгексадецин-1-ол-3, палладиевый катализатор, полиэтиленгликоль, пектин, селективность, стабильность.

Селективное гидрирование сложных ацетиленовых соединений в олефиновые производные лежит в основе многих технологий тонкого органического синтеза [1–3]. Для повышения выхода целевых продуктов в таких процессах применяются катализаторы с достаточно высоким содержанием (до 5 %) благородных металлов, иногда с добавками токсичных модификаторов. В связи с этим в последние десятилетия особое внимание уделяется проблемам создания эффективных монодисперсных каталитических систем с малым содержанием активной фазы [4–8]. С этой целью при конструировании катализаторов часто используются полимеры в качестве стабилизаторов наночастиц металлов [8–10].

В настоящей работе представлены результаты исследования синтезированных полимер-палладиевых катализаторов в реакции гидрирования 3,7,11-триметилдодецин-1-ола-3 и 3,7,11,15-тетраметилгексадецин-1-ола-3. Образующиеся в процессе гидрогенизации алкенолы представляют интерес в качестве полупродуктов синтеза витаминов, лекарственных препаратов, феромонов вредных насекомых.

Экспериментальная часть

Катализаторы получали по методике [11] путем адсорбции полимера и соли палладия (K_2PdCl_4) на поверхность оксида цинка. В качестве полимер-стабилизаторов наночастиц использовали полиэтиленгликоль (ПЭГ, $M_w = 6000$) и свекловичный

пектин (ПК, $M_w = 15000$, содержание уронидных компонентов 90,3 %, степень этерификации 23,7 %). Для сравнения готовили палладиевый катализатор без обработки оксида цинка полимером (1 % Pd/ZnO).

Количество вводимых компонентов брали из расчета на получение 1 %-ных систем Pd-полимер/ZnO с соотношением 1 атом металла на 1 мономерное звено. Полноту закрепления компонентов на неорганическом носителе оценивали по изменению вязкости полимера и концентрации ионов палладия в маточном растворе до и после выдержки в суспензии оксида цинка. Концентрацию палладия в растворе определяли фотоэлектроколориметрически (ФЭК) на спектрофотометре СФ-2000 при длине волны $\lambda_{Pd} = 425$ нм.

Содержание палладия в катализаторах оценивалось с помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра X-АртМ («Комита», Россия), а углерода — на CHNS/O-анализаторе «Vario Micro Cube» («Elementar Analysensysteme GmbH», Германия). Валентное состояние палладия в катализаторах исследовали методом РФЭС («Kratos Axis Ultra DLD», «Kratos Analytical LTD», Великобритания). Размерные характеристики катализаторов получены на просвечивающем электронном микроскопе JEM-2100 («Jeol», Япония).

Жидкофазное гидрирование ацетиленовых спиртов проводили при 40 °С и атмосферном давлении водорода по известной методике [12]. Объем вво-

Таблица 1

Характеристика синтезированных 1 %-ных палладиевых катализаторов

Образец катализатора	Содержание полимера в растворе до/после адсорбции, мг	Степень адсорбции, %	Элементный состав, % мас.		Pd3d _{5/2} , эВ	Размер частиц Pd, нм
			C _{эсп/расч}	Pd _{эсп/расч}		
Pd/ZnO	—	—	—	1,10/1,00	337,4	20—25
Pd-ПЭГ/ZnO	4,2/0,2	95,2	0,17/0,23	1,12/1,00	337,7	3—4
Pd-ПК/ZnO	17,6/0,5	97,2	0,57/0,67	0,96/1,00	336,8; 335,4	1—2

димого субстрата (порция), который рассчитывали на поглощение 100 мл водорода, составлял 0,58 мл для 3,7,11-триметилдодецин-1-ола-3 (C₁₅-ин) и 0,75 мл для 3,7,11,15-тетраметилгексадецин-1-ола-3 (C₂₀-ин).

Анализ продуктов реакции гидрирования ацетиленовых спиртов проводили на хроматографе «Хромос-ГХ-1000» («Хромос», Россия). Селективность катализатора оценивали как долю целевого продукта от суммы всех продуктов реакции при заданной степени превращения (в %).

Результаты и обсуждение

Синтезированные каталитические системы охарактеризованы рядом физико-химических методов. С помощью калибровочных кривых по изменению вязкости маточных растворов ПК и ПЭГ до и после адсорбции установлено, что полимеры осаждаются на оксид цинка количественно. Полученные значения удовлетворительно соответствуют расчетным данным и результатам элементного микроанализа углерода (табл. 1).

Палладий также практически полностью осаждается на модифицированный и немодифицированный полимерами оксид цинка, что доказано методами рентгенофлуоресцентного элементного анализа и ФЭК. Так, содержание палладия во всех образцах составляет около 1 % мас. (табл. 1).

Согласно данным РФЭС в ПЭГ-содержащем и немодифицированном катализаторах палладий находится в виде Pd²⁺, на что указывают значения энергий связи Pd3d_{5/2} ≈ 337,4 и 337,7 эВ соответственно. В спектре катализатора Pd-ПК/ZnO присутствуют два пика, что свидетельствует о наличии в данной системе как окисленной (336,8 эВ), так и восстановленной (335,4 эВ) форм палладия (табл. 1). Наличие металлического палладия в исходном образце 1 % Pd-ПК/ZnO, вероятно, связано с частичным его восстановлением макромолекулами пектина. Пектин имеет высокое содержание свободных карбоксильных групп (76,3 %), которые способны не только связывать ионы Pd(II), но и восстанавливать

Таблица 2

Результаты гидрирования 3,7,11-триметилдодецин-1-ола-3 и 3,7,11,15-тетраметилгексадецин-1-ола-3 в этаноле на 1 %-ных палладиевых катализаторах

Катализатор	W·10 ⁻⁴ , моль/л·с		TON	S _{C=C} , %
	C≡C	C=C		
3,7,11-Триметилдодецин-1-ол-3				
Pd/ZnO	2,71	0,25	2400	91
Pd-ПЭГ/ZnO	6,23	0,01	3800	98
Pd-ПК/ZnO	6,62	0,01	4300	99
3,7,11,15-Тетраметилгексадецин-1-ол-3				
Pd/ZnO	3,83	1,31	1100	76,5
Pd-ПК/ZnO	5,31	0,91	3300	86,9

Примечание. Условия опыта: m_{кат} 0,05 г; растворитель этанол (25 мл); T 40 °C; P 1 атм, 1 порция C₁₅-ина составляет 0,58 мл, порция C₂₀-ина — 0,75 мл.

их до Pd(0) [13]. Процесс восстановления протекает за счет окисления карбоксильных групп и выделения углекислого газа [14].

Методом просвечивающей электронной микроскопии показано, что катализатор без полимера характеризуется частицами палладия размером преимущественно 20—25 нм (табл. 1). Введение полимеров в каталитическую систему способствует формированию значительно более мелких палладиевых наночастиц (1—4 нм), достаточно равномерно распределенных по поверхности носителя [11].

Синтезированные катализаторы исследовали в реакции гидрогенизации 3,7,11-триметилдодецин-1-ола-3 и 3,7,11,15-тетраметилгексадецин-1-ола-3 (табл. 2). Скорость гидрирования тройной углерод-углеродной связи на обоих модифицированных полимером катализаторах по сравнению с системой Pd/ZnO возросла более чем в 2 раза, тогда как восстановление двойной связи значительно

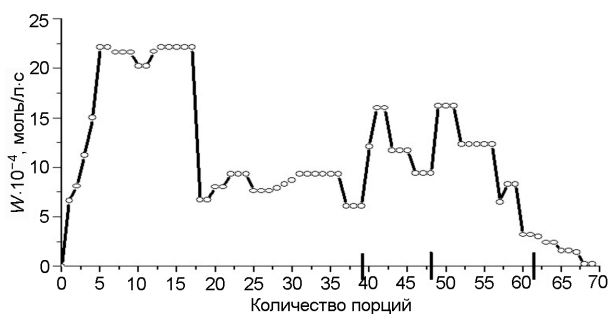


Рис. 1. Скорость гидрирования последовательных порций 3,7,11-триметилдодецин-1-ола-3 на катализаторе 1 % Pd-ПК/ZnO. Условия опыта: $m_{\text{кат}}$ 0,05 г; растворитель этанол 25 мл; T 40 °C; P 1 атм; 1 порция C_{15} -ина составляет 0,58 мл.

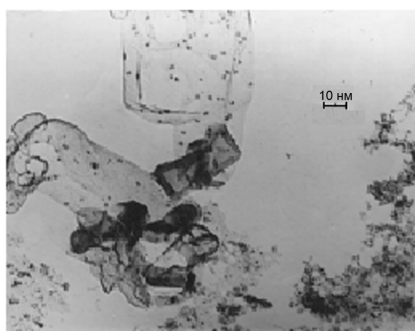


Рис. 2. Микрофотографии (ПЭМ) катализатора Pd-ПК/ZnO после гидрирования 47 порций 3,7,11-триметилдодецин-1-ола-3.

замедлилось, что особенно ярко наблюдается при гидрировании C_{15} -ина (табл. 2).

Хроматографический анализ продуктов реакции показал практически полное превращение алкинола в алкенол после поглощения 1 моль водорода, что дает возможность достаточно легкого выделения из реакционной среды целевого продукта (C_{15} -ена), селективность по которому достигает 98—99 %, что на 7—8 % выше, чем на палладиевом катализаторе, приготовленном без обработки полимерами (табл. 2). Этот эффект объясняется наличием на поверхности катализатора подвижного набухающего в реакционной среде слоя, состоящего из палладий-полимерных комплексов. При введении ацетиленовых спиртов в реакционную среду происходит определенная «настройка» на субстрат с последующим гидрированием алкинолов через образование промежуточного комплекса по механизму гидрогенизации на гомогенных катализаторах [15]. Таким образом, подобные каталитические системы совмещают в себе преимущества как гомогенных (высокая активность и селективность), так и гетерогенных систем (простота отделения от продуктов реакции, стабильность).

Стабильность пектинсодержащего катализатора изучалась при многократном проведении процесса гидрирования на одной и той же его навеске (рис. 1). При введении первых пяти порций субстрата благодаря разработке катализатора скорость реакции возрастает с $6,6 \cdot 10^{-4}$ до $22,8 \cdot 10^{-4}$ моль/л·с. После 14 пробегов активность катализатора резко снижается, достигая первоначальных значений (рис. 1) из-за накопления в реакционной среде продуктов гидрирования. После 39, 47 и 64 введенных порций C_{15} -ена катализатор промывался водой и вновь вводился в процесс, что приводило к повышению скорости реакции. Всего на 0,05 г катализатора 1 % Pd-ПК/ZnO прогидрировано 68 порций, что составляет 39,4 мл субстрата. TON (количество каталитических актов на 1 атом палладия) составляет 32200.

Высокая стабильность катализатора 1 % Pd-ПК/ZnO является косвенным доказательством прочности закрепления активной фазы. Так, по данным ПЭМ в образце катализатора после гидрирования на нем 47 порций субстрата полностью сохраняются форма, структура и размеры наночастиц палладия (рис. 2).

Полученные результаты свидетельствуют о том, что наиболее высокие показатели активности, селективности и стабильности в процессе селективного гидрирования ацетиленовых спиртов наблюдаются на катализаторе состава 1 % Pd-ПК/ZnO. Достоинством данной каталитической системы и разработанного процесса является соответствие основным принципам зеленой химии, таким как применение возобновляемого природного сырья — пектина в качестве стабилизатора наночастиц; экологически чистая методика приготовления катализатора при комнатной температуре путем последовательной адсорбции из водных растворов полимера и соли палладия на оксид цинка при постоянном перемешивании с исключением высокотемпературных стадий прокаливания и восстановления; осуществление процесса гидрогенизации с высокими выходами целевых продуктов в мягких условиях (при атмосферном давлении водорода и температурах, не превышающих 40 °C).

Таким образом, введение макромолекул в состав катализатора способствует значительному улучшению его характеристик (активности, селективности и стабильности) вследствие более прочного и равномерного закрепления на поверхности носителя стабилизированных полимером наночастиц палладия размером на порядок меньше, чем на системах без полимера, а также предотвращения агломерации активной фазы в процессе катализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГУ Комитет науки Министерства образования и науки

Республики Казахстан (гранты № 4275/ГФ4 и № 0331/ГФ4).

Литература

1. *Hydrogenation* / Ed. by I. Karame. — Rijeka, Croatia : InTech, 2012.
2. *New advances in hydrogenation processes — fundamentals and applications* // Ed. by M. T. Ravanchi. — InTech, 2017.
3. *Sulman E. M., Matveeva V. G., Sulman M. G., Shkileva I. P.* // WSEAS Transactions on Environment and Development. — 2015. — **11**. — P. 163—172.
4. *Rud' D. A., Nikoshvili L. Zh., Loginova T. P. et al.* // Polym. Sci. B. — 2010. — **52**. — P. 49—56.
5. *Paganelli S., Piccolo O., Baldi F. et al.* // Appl. Catal. A. — 2013. — **451**. — P. 144—152.
6. *Raspolti Galletti A. M., Antonetti C., Bertoldo M., Piccinelli F.* // Appl. Catal. A. — 2013. — **468**. — P. 95—101.
7. *Jouannin C., Vincent C., Dez I. et al.* // Nanomaterials. — 2012. — **2**. — P. 31—53.
8. *Vykov A. V., Nikoshvili L. Zh., Lyubimova N. A., Komar K. P.* // Catal. Ind. — 2014. — **6**. — P. 182—189.
9. *Помогайло А. Д., Розенберг А. С., Уфлянд И. Е.* // Наночастицы металлов в полимерах. — М. : Химия, 2000.
10. *Song H., Rioux R. M., Hoefelmeyer J. D. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. — 2006. — **128**. — P. 3027—3037.
11. *Бектуров Е. А., Кудайбергенов С. Е., Исаков Р. М. и др.* // Полимер-протектированные наночастицы металлов. — Алматы, 2010.
12. *Голубева Н. Д., Дюсеналин Б. К., Селенова Б. С. и др.* // Кинетика и катализ. — 2011. — **52**. — P. 250—255.
13. *Khazaei A., Rahmati S., Hekmatian Z., Saeednia Sh.* // J. Mol. Catal. A. — 2013. — **372**. — P. 160—166.
14. *Barakat M. A., Mahmoud M. H. H., Mahrous Y. S.* // Appl. Catal. A. — 2006. — **301**. — P. 182—186.
15. *Zharmagambetova A. K., Ergozhin E. E., Sheludyakov Yu. L. et al.* // J. Mol. Catal. — 2001. — **177**. — P. 165—170.

Поступила в редакцию 5 июля 2017 г.

В окончательном варианте 18 июля 2017 г.

Вплив полімерів на формування нанорозмірних паладієвих катализаторів та їх активність і селективність у гідруванні ацетиленових спиртів

А. К. Жармагамбетова, А. Т. Заманбекова, А. С. Дарменбаєва, А. С. Ауєзханова, А. І. Джумекєєва, Е. Т. Талгатов

АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского»

ул. Кунаева, 142, Алматы 050010, Республика Казахстан. E-mail: a.zharmagambetova@ifce.kz

Вивчено вплив полімерів на формування нанорозмірних паладієвих катализаторів селективного гідрування ацетиленових спиртів до алкенолів. Комплексом фізико-хімічних методів (ПЕМ, РФЕС) показано формування на носії ZnO наночастинок паладію розміром 1—4 нм, стабілізованих поліетиленгліколем або пектином, що сприяє підвищенню активності і селективності катализаторів.

Ключові слова: селективне гідрування, 3,7,11-триметилдодецин-1-ол-3, 3,7,11,15-тетраметилгексадецин-1-ол-3, паладієвий катализатор, поліетиленгліколь, пектин, селективність, стабільність.

Polymer Effect on Formation of Nanosized Palladium Catalysts and Their Activity and Selectivity in Hydrogenation of Acetylene Alcohols

А. К. Zharmagambetova, А. Т. Zamanbekova, А. S. Darmenbayeva, А. S. Auyezkhanova, А. I. Jumekeyeva, Е. Т. Talgatov

D. V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis & Electrochemistry, JSC

Ul. Kunaeva, 142, Almaty 050010, Republic of Kazakhstan. E-mail: a.zharmagambetova@ifce.kz

The effect of polymers on formation of nanosized palladium catalysts for selective hydrogenation of acetylene alcohols to alkenols has been studied. The catalysts have been characterized with physicochemical methods (TEM, XPES). It has been shown that formation of Pd nanoparticles stabilized with polyethylene glycol or pectin on the ZnO surface leads to the improvement of the catalyst efficiency.

Key words: selective hydrogenation; 3,7,11-trimethyldodec-1-yn-3-ol; 3,7,11,15-tetramethylhexadec-1-yn-3-ol; palladium catalyst; polyethylene glycol; pectin; selectivity; stability.