

**СЕЛЕКТИВНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ АЦЕТИЛЕНОВЫХ КАРБИНОЛОВ C₅, C₁₅, C₂₀ НА
0,5%Pd/CaCO₃ ПОД ДАВЛЕНИЕМ ВОДОРОДА**

**C₅, C₁₅, C₂₀ АЦЕТИЛЕНДІК КАРБИНОЛДАРДЫ 0,5%Pd/CaCO₃ ЖОҒАРҒЫ ҚЫСЫМДА
ТАЛҒАМДЫ СУТЕКТЕНДІРУ**

**SELECTIVE HYDROGENATION OF ACETYLENIC CARBINOLS C₅, C₁₅, C₂₀ BU
5,5%Pd/CaCO₃ UNTER HYDROGENATION PRESSURE**

K.C. КУЛАЖАНОВ, Т.О. ОМАРКУЛОВ, Э.Т. ДОСАНОВА

K.S. KULAZHANOV, T.O. OMARKULOV, E.T. DOSSANOVA

(Алматынський технологический университет)

(Алматы технологиялық университеті)

(Almaty Technological University)

E-mail: omarkulovt@mail.ru

Установлены основные закономерности влияния химического строения вещества и модифицирующих добавок на кинетику и избирательность гидрирования изученных ацетиленовых спиртов в присутствии 0,5% Pd/CaCO₃-катализатора при варьировании различных параметров ведения процесса (P_{H₂}, ТК и т.д.). Показано, что с усложнением химического строения указанных ацетиленовых спиртов скорость и избирательность процесса уменьшаются и иодиды щелочных металлов являются высокоэффективными модифицирующими добавками для их селективного гидрирования. Также разработана эффективная технология избирательного гидрирования ацетиленовых карбинолов C₅, C₁₅, C₂₀ в соответствующие винилкарбинолы на 0,5% Pd/CaCO₃-катализаторе в периодическом режиме и подобраны рациональные условия ведения процесса (P_{H₂}, T и т.д.) с выходами целевых продуктов 96-98%.

Pd/CaCO₃-катализаторында зерттелген ацетиленді спирттерді винилкарбинолга талғамды сутектендіруде заттың химиялық құрлысы мен модифицирлеу қоспалар әсерінің негізгі заңдылықтары анықталған және олардың құрлысы күрделенген сайын сутектендіру жылдамдықтары мен талғамдылықтарының төмендейтіндігі көрсетілген. Сонымен қатар сілтілік иодидтердің көрсетілген реакциялар үшін тиімді модифицирленген қоспа екендігі паш етілген. 96-98%-қажетті өнім алынатын 0,5%Pd/CaCO₃-катализаторында зерттелген ацетилендік спирттерді винилкарбинолга талғамды сутектендірудің үздік технологиясы жасалған.

The basic laws of the influence of the chemical structure of matter and modifying additives on the kinetics and selectivity of the hydrogenation of acetylene alcohols studied in the presence of 0.5% Pd / CaCO₃ catalyst by varying the different parameters of the process (P_{H₂}, TC, etc.). It is shown that with the increasing complexity of the chemical structure of these acetylene alcohols speed and selectivity of the process are reduced and alkali metal iodides are highly builders for their selective hydrogenation. Technology also developed an effective selective hydrogenation of the corresponding

acetylenic carbinols vinylcarbinoly in 0.5% Pd / CaCO₃ catalyst in a batch-mode and the selected process conditions for conducting rational (PH₂, T, etc.) and the product yield of 96-98%.

Ключевые слова: витамин, технология, катализ, селективность, анализ.

Негізгі сөздер: дәрумен, технология, катализ, селективті, талдау.

Key words: vitamin, technology, catalysis, selectivity, analysis.

Введение

Реакции селективного гидрирования ацетиленовых карбинолов C₅, C₁₅, C₂₀ до соответствующих диеновых спиртов используются в производстве витаминов «А» и «Е» [1-2]. Эти витамины широко используются в пищевой промышленности и сельском хозяйстве [1]. Поэтому выявление и разработка новых источников, а также совершенствование и оптимизация методов их получения являются одним из фундаментальных направлений теории и практики не только катализа, но и пищевой промышленности [1,2].

В данном сообщении анализируются экспериментальные данные по оптимизации стадии гидрогенизации в производстве витамина «А» и «Е». Постановка и проведение таких исследований продиктованы следующими причинами. Общеизвестно, что качество технического продукта, т.е. указанных витаминов зависит от качества предшествующих полупродуктов. Отсюда следует, что полупродукты, поступающие на последующие стадии производства, должны удовлетворять предъявляемым к ним требованиям по чистоте и качеству (выход целевого продукта, цветность и т.д.). Как правило, чем выше качество компонентов, участвующих в реакциях, тем полнее и эффективнее протекают реакции, тем больше выход конечных продуктов и тем выше их качество. Особенно это касается витаминов «А» и «Е», которые используются в медицине и пищевой промышленности.

Объекты и методика эксперимента

Гидрирование изученных соединений в присутствии суспендированного 0,5% Pd/CaCO₃-катализатора проводили на кинетической установке высокого давления

(«КУВД»), позволяющей вести процесс при заданном постоянном давлении H₂ (0,1-10,0Мпа)[1,2]. Конструкция установка и режим перемешивания обеспечивали прохождение реакции во внешнекинетической области. В качестве катализаторов использовались палладиевые катализаторы (Pd/ZnO, CaCO₃, Al₂O₃, MgO, MgCO₃, BaSO₄, с) с различными содержаниями активного металла. Нанесенные палладиевые катализаторы готовили в основном методом осаждения (содой из раствора хлористого палладия). В определенных случаях для сравнения эти катализаторы готовили с использованием заводской методики (с HCl). Модифицирование указанного палладиевого катализатора проводили следующим образом. Модифицирующую добавку вводили в реакционную систему перед началом опыта (в основном).

При осуществлении экспериментов особое внимание уделялось чистоте гидрируемых веществ и растворителей. Использовались хроматографически чистые карбинолы.

В качестве растворителя использовали этанол-ректификат после перегонка или специальной очистки.

Результаты и их обсуждение

Ранее нами было показано, что гидрирование образовавшейся двойной связи ДМЭК (присоединение второго моля водорода) идет со значительно меньшей скоростью, чем тройной (присоединение первого моля H₂) [2].

Известно, что для селективного гидрирования ацетиленовых спиртов несложного строения (ДМЭК, бутиндиол и т.д.) применяются, в основном палладиевые и медные катализаторы, модифицированные катионами

Cd, Pb Zn амиаком и органическими основаниями (хиолин, амины) [1].

Н.Линдларом, Д.В.Сокольским, Г.Д. Закумбаевой и др. показано, что при гидрировании ДМЭК, бутиндиола, пропаргилового спирта, дегидролиналола добавлением катионов Cd, Pb Zn в реакционную смесь и катализатор можно добиться почти абсолютной селективности процесса[1,2].

Из наших данных (табл.1) следует, что при добавлении ацетатов Pb, Cd, Zn, Mn и Cu активность 0,5% Pd/CaCO₃-катализатора значительно падает, а селективность процесса гидрирования карбинолов C₁₅ и C₂₀ не превышает 90-93%. Это, по-видимому, связано с тем, что сложные молекулы винилкарбинолов C₁₅ и C₂₀ хуже вытесняются катионами цинка, кадмия и свинца, чем ДМВК. При этом нами установлено, что увеличение выхода винилкарбинолов C₅, C₁₅, C₂₀ до 98-99% (независимо от их химического строения) достигается за счет модифицирования 0,5% Pd/CaCO₃ иодидами щелочных металлов.

Следовательно, анионы иода показывают наилучшую селективность (96-98 %) только в том случае, если связанные с ним катионы специфически не адсорбируются. Это обусловлено тем, что при специфически адсорбции катионов, вероятно, проявляются новые активные центры с другими (энергетическими и адсорбционными) характеристиками, что может заметно снизить избирательность процесса (от 98 до 94%)

Д.В.Сокольским сформулировано правило модифицирования, согласно которому эффект модифицирования определяется степенью подобия π-свойств адсорбата и адсорбента[1].

При этом были выделены три условные группы модифицирующих соединений (табл.1).

Исследованные нами катионы и анион иода относятся к первой группе модифицирующих соединений, т.е. модифицирующая способность этих соединений должна нарастать с увеличением их способности к π-взаимодействию, которая симбатна поляризуемости этих веществ.

Принимая во внимание правило модифицирования и учитывая высокую π-способность палладия, мы ожидали наилучшего эффекта модифицирования при гидрировании ацетиленовых спиртов C₅, C₁₅, C₂₀ от анионов иода (7,23 –поляризуемость), чем от катионов Cd (0,5), Zn(0,28) и Pb (3,69), что было подтверждено полученными экспериментальными данными. Из изложенного и данных физико-химических исследований следует, что ослабление донорных свойств палладия и перераспределение протонных центров носителя в пользу апротонных способствуют избирательному насыщению тройной связи в молекуле изученных ацетиленовых спиртов[2]. Следовательно, введение аниона иода в катализатор уменьшает кислотные центры носителя. Это свидетельствует о том, что подавление кислотных центров носителя является одним из необходимых условий для подбора и приготовления селективных катализаторов в реакции гидрирования ацетиленовых спиртов в винилкарбинолы.

Таким образом на основании изложенного можно заключить, что иодиды щелочных металлов являются высокоэффективными модифицирующими добавками для селективного гидрирования изученных ацетиленовых спиртов в соответствующие винилкарбинолы.

Таблица 1 - Гидрование ацетиленовых карбинолов C_5 * C_{15} и C_{20} ($1,78 \cdot 10^{-2}$ г*моль) на модифицированном 0,5 % Pd/ $CaCO_3$ - катализаторе (0,01 г) при 2,0 МПа и ЗОЗК в этаноле (25 см³)

Модифицирующая добавка	Ацетиленовый карбинол C_5					Ацетиленовый карбинол C_{15}					Ацетиленовый карбинол C_{20}				
	Содерж. модиф. к весу катализат., %	Состав катализата, %			Селективность, %	Содерж. модиф. к весу катализат., %	Состав катализата, %			Селективность, %	Содерж. модиф. к весу катализат., %	Состав катализата, %			Селективность, %
		C=C	C=C	C-C			C=C	C=C	C-C			C=C	C=C	C-C	
Ацетат Zn	1,0	1,2	98,0	0,8	99,2	0,8	6,6	84,4	9,0	93,7	1,0	7,7	85,8	6,9	91,4
Ацетат Cd	0,2	-	99,5	0,5	99,5	0,25	3,0	86,3	10,7	90,0	0,25	4,8	84,2	11,0	88,4
Ацетат Pb	0,8	0,7	98,9	1,0	98,9	1,0	9,2	82,0	8,8	90,4	1,0	6,3	87,0	6,7	92,8
LiI	40,0	-	99,7	0,3	99,7	20,0	-	99,0	1,0	99,0	30,0	-	98,5	1,5	98,5
KI	20,0	-	99,2	0,8	99,2	10,0	-	98,7	1,3	98,7	20,0	-	98,1	1,9	98,0
NaI	20,0	-	98,1	1,9	98,0	4,0	-	97,9	2,1	97,9	10,0	-	96,7	3,3	96,7
MgI ₂	10,0	-	99,0	1,0	99,0	8,0	-	97,0	3,0	97,0	8,0	-	94,0	6,0	94,0
CaI ₂	5,0	-	97,3	2,7	97,3	6,0	-	94,7	5,3	94,7	6,0	-	92,8	7,2	93,0
ZnI ₂	8,0	-	96,2	2,6	96,2	4,0	-	92,8	7,2	92,8	1,0	-	91,6	8,4	91,6
AlI ₂	4,0	-	96,1	3,9	96,0	2,0	-	92,7	7,3	92,7	0,5	-	90,4	9,6	90,0
CdI ₂	2,0	-	98,2	1,8	98,2	0,5	-	93,6	6,4	93,6	0,4	-	90,7	9,3	91,0
BiI ₃	2,0	-	95,3	4,7	95,3	2,0	-	92,0	8,0	92,0	1,5	-	89,4	10,6	89,4
I ₂	6,0	-	97,6	2,4	97,6	4,0	-	94,0	6,0	94,0	3,0	-	93,4	6,6	93,4

Заключение и выводы

Установлены основные закономерности влияния химического строения вещества и модифицирующих добавок на кинетику и избирательность гидрирования изученных ацетиленовых спиртов в присутствии 0,5% Pd/CaCO₃-катализатора при варьировании различных параметров ведения процесса (P_{H₂}, ТК и т.д.). Показано, что с усложнением химического строения указанных ацетиленовых спиртов скорость и избирательность процесса уменьшаются и иодиды щелочных металлов являются высокоэффективными модифицирующими добавками для их селективного гидрирования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Омаркулов Т.О., Сейтжанов А.Ф. Технология селективного гидрирование ацетиленовых карбинолов C₂₀ и C₁₅ на 0,5% Pd/ZnO-катализаторе в протоке, // Вестник КазНПУ им. Абая. – Алматы. -2014. -№3 (41). - сер. ест.-геогр. -С.26-30.
2. Кулажанов К.С., Омаркулов Т.О., Нурахметова А.Р. Селективное гидрирование дегидроизофитола в изофитол на нанесенных палладиевых катализаторах, // Химический журнал Казахстана», ИХН им. А. Б. Бектурова. – Алматы. – 2012. Специальный выпуск (38), июнь. -С.317-320.