

СЕЛЕКТИВНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ β -ИОНОНА В ДИГИДРО- β -ИОНОН НА НИКЕЛЬ-ХРОМОВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ В ПРОТОКЕ

**β -ИОНОНДЫДИГИДРО- β -ИОНОНҒАНИКЕЛЬ-ХРОМ КАТАЛИЗАТОР АҒЫНЫНДА
ТАҢДАМАЛЫ ГИДРЛЕУ**

**SELECTIVE HYDROGENATION β - DIHYDRO IONONE IN β - IONONE NICKEL-
CHROMIUM CATALYST IN THE DUCT**

*К.С. КУЛАЖАНОВ, Т.О. ОМАРКУЛОВ, М.Ш. СУЛЕЙМЕНОВА
Қ.С. ҚҰЛАЖАНОВ, Т.О. ОМАРҚҰЛОВ, М.Ш. СУЛЕЙМЕНОВА
K.S. KULAZHANOV, T.O. OMARKULOV, M. Sh. SULEIMENOVA*

(Алматинский технологический университет)

(Алматы технологиялық университеті)

(Almaty Technological University)

E-mail: s.mariyash@mail.ru

Селективное гидрирование β -ионона в дигидро- β -ионон является промышленно-важной реакцией в производстве витамина «А», в связи с этим избирательное насыщение определенной непредельной связи в молекуле β -ионона важно как в практическом, так и в научно-теоретическом отношении. Изучены кинетические закономерности гидрирования β -ионона в этаноле на модифицированном никель-хромовом катализаторе в зависимости от различных факторов: давления водорода, температуры опыта, скорости подачи избыточного водорода, концентрации модифицирующей добавки к катализатору, концентрации и скорости подачи гидрируемого вещества и размера частиц катализатора «струевым» методом. В результате проведенных исследований разработана эффективная технология селективного гидрирования β -ионона в дигидро- β -ионон на никель-хромовом катализаторе, модифицированном йодистым калием в протоке и подобраны рациональные условия ведения процесса (P_{H_2} , T и т.д.) с выходом целевого продукта 98-99%.

β -иононды дигидро- β -иононға таңдамалы гидрлеу «А» дәрумені өндірісінде өнеркәсіптік-маңызды реакция болып табылады, осыған байланысты β -ионон молекуласындағы анықталған қанықпаған байланыстың таңдамалы қанығуы тәжірибелік жағынан да, ғылыми-теориялық жағынан да маңызды болып табылады. Әртүрлі факторларға: сутек қысымы, тәжірибе температурасы, артық мөлшерде сутекті беру жылдамдығы, катализаторға модификациялайтын қоспаның концентрациясы, гидрленетін заттың концентрациясы мен берілу жылдамдығы және «ағымдылық» әдіспен катализатордың бөлшектер мөлшеріне байланысты модификацияланған никель-хром катализаторында этанолдағы β -иононның гидрленуінің кинетикалық заңдылықтары зерттелген. Өткізілген зерттеулер нәтижесінде модификацияланған йодты калий ағымындағы никель-хром катализаторында β -иононның дигидро- β -иононға таңдамалы гидрлеудің тиімді технологиясы жасалған және мақсаттық өнімнің 98-99% шығымымен процесті (P_{H_2} , T және т.б.) жүргізудің тиімді жағдайлары таңдалған.

Selective hydrogenation β - dihydro ionone in β - ionone is industrially important reaction in the production of vitamin 'A', in connection with the selective saturation of certain unsaturated bond in the molecule β - ionone as important in practical and theoretical in scientific terms. Studied kinetics of hydrogenation β - ionone in ethanol on a modified nickel-chromium catalyst, depending on various factors, hydrogen pressure, the experimental temperature, the excess feed rate of hydrogen, the concentration of a modifying additive to the catalyst feed rate and concentration of the substance to be hydrogenated and the catalyst particle size "by jet" method. The studies developed an effective technique for selective hydrogenation β - ionone in β - dihydro ionone nickel-chromium catalyst, potassium iodide modified and

matched in the channel conditions for conducting the process of rational (Ph₂, T, etc.) to yield the desired product 98 -99%.

Ключевые слова: гидрирование, водород, β-ионон, дигидро-β-ионон, активность, селективность, никель-хромовый катализатор, иодид калия, этанол, выход, давление, температура.

Түйінді сөздер: гидрлеу, сутек, β-ионон, дигидро-β-ионон, белсенділік, таңдамалылық, никель-хром катализаторы, йодты калий, этанол, шығым, қысым, температура.

Key words: hydrogenation, hydrogen, β-ionone, dihydro-β-ionone, activity, selectivity, nickel-chromium catalyst, potassium iodide, ethanol, output, pressure, temperature.

Введение

Селективное гидрирование β-ионона в дигидро-β-ионон является промышленно-важной реакцией в производстве витамина «А». Следует отметить, что задача избирательного насыщения определенной непредельной связи в молекуле β-ионона представляет значительный научно-теоретический интерес[1]. В связи с этим, разработка эффективных, доступных и экономически выгодных катализаторов для избирательного гидрирования β-ионона в дигидро-β-ионон (в периодическом режиме и в протоке) с 98-99% выходом целевого продукта является важным как в практическом, так и в теоретическом отношении.

Известные способы гидрирования β-ионона в дигидро-β-ионон имеют ряд недостатков: низкую активность катализатора (NiR), недостаточно высокую селективность (выход целевого продукта не более 90%) и жесткие условия ведения процесса (P_{H₂}=60 атм, T=80-120⁰С). Кроме того, процесс ведут автоклавным способом в периодическом режиме. На устранение этих недостатков направлены результаты данного исследования.

Объекты и методы исследований

Гидрирование β-ионона проводили на суспендированном и стационарном никель-хромовых катализаторах. Методика эксперимента, методы приготовления катализатора и анализ продуктов гидрирования описаны в [2].

Гидрирование в присутствии суспендированных катализаторов проводили на кинетической установке высокого давления ("КУВД"). Установка позволяет измерять скорость жидкофазного гидрирования по поглощению водорода в единицу времени при любом постоянном давлении от 0,1 до 15,0 МПа и температуре от 273 до 973К.

В случае стационарных катализаторов реакция проводилась в проточной установке «струевым» методом. При гидрировании «струе-

вым» методом гидрируемое вещество и водород поступают в нижнюю часть реактора под слой катализатора. Укрупненно-лабораторные и опытно – промышленные испытания проводились в автоклаве Вишневого (объемом 5-10 л) и промышленном автоклаве с сальниковым уплотнением, снабженным пропеллерной мешалкой со скоростью перемешивания 160-210 оборотов в минуту (объемом 100-120 л).

При осуществлении экспериментов особое внимание уделялось чистоте гидрируемого вещества и растворителя. Использовался хроматографически чистый β-ионон, физико-химические константы которого соответствовали справочным данным. В качестве растворителя применяли этанол марки «хч».

Анализ исходных соединений и продуктов их гидрирования проводили на хроматографах «ХРОМ-5» с пламенно-ионизационным детектором на стеклянной колонке длиной 6-8 м с внутренним диаметром 3 мм, наполненной неподвижной фазой 5% ХЕ-60 на хроматоне N-AW-DMCS с размерами частиц 0,16-0,20 мм. Количественный анализ исходных соединений, промежуточных и конечных продуктов гидрирования проводили по калибровочным кривым. На основании диаграмм изменения состава катализата при гидрировании изученных соединений во времени делали вывод о последовательности присоединения водорода к различным непредельным связям. Для уточнения строения ряда продуктов гидрирования β-ионона-использовали дополнительно методы ИК-спектроскопии, ЯМР, ПМР.

Результаты и их обсуждение

Следует отметить, что литературных данных по селективному гидрированию β-ионона в дигидро-β-ионон в протоке практически нет[3]. Поэтому осуществление подбора селективных стационарных катализаторов и определение оптимальных условий получения целевого продукта требовало проведение

большого количества экспериментальных исследований. В связи с этим, нами изучены кинетические закономерности гидрирования β -иона в этаноле на суспендированном и стационарном никель-хромовых катализаторах в зависимости от различных факторов: давления водорода, температуры опыта, скорости подачи избыточного водорода, концентрации модифицирующей добавки к катализатору, концентрации и скорости подачи гидрируемого вещества и размера частиц катализатора «струевым» методом.

Ранее [4] нами были подобраны наиболее рациональные условия ведения процесса (P_{H_2} ,

T^0C , C_R и т.д.) в присутствии немодифицированного Ni-Cr₂O₃-катализатора, при котором максимальный выход дигидро- β -иона составлял (74-76%). В этих условиях (0,5 МПа, 323 К, $W_b = 0,6$ см³/мин, $W_{H_2} = 200$ см³/мин, 10%-ный раствор β -иона) исследовано влияние концентрации вводимого в раствор йодистого калия на селективность гидрирования β -иона «струевым» методом (табл. 1). В выбранных условиях при гидрировании β -иона (I) наряду с дигидро- β -ионом (II) образуются тетрагидроион (III) и тетрагидроион (IV).

Таблица 1 - Гидрирование β -иона (10%-ный раствор) на Ni-Cr₂O₃-катализаторе (120 см³) в этаноле при 323 К и 0,5 МПа ($W_b = 0,6$ см³/мин, $W_{H_2} = 200$ см³/мин, «струевой» метод)

| Концентрация KI (н) | № пробы после двух часов работы | Выход продуктов, % | | | |
|---------------------|---------------------------------|--------------------|------|------|-------|
| | | I | II | III | IV |
| Без | 1 | - | 62,1 | 37,9 | следы |
| | 2 | - | 64,6 | 35,4 | следы |
| | 3 | - | 64,5 | 35,5 | следы |
| | 4 | - | 64,2 | 35,8 | следы |
| | 5 | - | 65,8 | 34,2 | следы |
| | 6 | - | 64,3 | 35,7 | следы |
| 0,001 | 1 | - | 75,4 | 24,6 | следы |
| | 2 | - | 70,2 | 29,8 | следы |
| | 3 | - | 71,3 | 28,7 | следы |
| | 4 | - | 72,0 | 28,0 | следы |
| | 5 | - | 70,1 | 29,9 | следы |
| | 6 | - | 70,2 | 29,8 | следы |
| 0,005 | 1 | - | 73,0 | 27,0 | - |
| | 2 | - | 72,6 | 27,4 | - |
| | 3 | 76 | 75,6 | 24,4 | - |
| | 4 | - | 75,4 | 24,6 | - |
| | 5 | - | 75,1 | 24,9 | - |
| | 6 | - | 75,0 | 25,0 | - |

С увеличением концентрации йодистого калия в 10%-ном этанольном растворе β -иона от 0,001 до 0,005н выход дигидро- β -иона повышается от 70-71% до 74-75%, содержание побочного тетрагидроиона в катализате падает от 28-29% до 24-25%. Концентрацию йодистого калия в подаваемом 10%-ном этанольном растворе β -иона увеличивали до 0,01н. Выход дигидро- β -иона при этом повышался незначительно на 1-2%. Следовательно, модифицирование Ni-Cr₂O₃-катализатора введением йодистого калия в гидрируемый раствор β -иона не дает желаемого эффекта, и выход дигидро- β -иона не превышает 75%.

Необходимо было найти другой способ модифицирования стационарного Ni-Cr₂O₃-катализатора йодистым калием. Для достиже-

ния желаемого эффекта было предложено модифицировать Ni-Cr₂O₃-катализатор йодистым калием до восстановления, затем после восстановления его водородом и т.д.

В результате проведенных исследований разработан стабильный способ модифицирования Ni-Cr₂O₃-катализатора йодистым калием, оптимизированы условия модифицирования указанного катализатора (варьирование продолжительности обработки катализатора спиртовым раствором йодистого калия, скорости подачи спиртового раствора, концентраций KI и т.д.) йодистым калием.

Максимальный выход дигидро- β -иона (96-98%) получен при обработке стационарного Ni-Cr₂O₃-катализатора 2,5%-ным этанольным раствором йодистого калия до и после восстановления его водородом (табл. 2).

Таблица 2 - Гидрирование β -иона (10%-ный раствор) на модифицированном Ni-Cr₂O₃-катализаторе (120 см³) при 323 К под давлением водорода (0,5-1,0 МПа) ($W_v = 0,6$ см³/мин, $W_{H_2} = 200$ см³/мин, «струевой» метод)

| Давление водорода, МПа | № проб после двух часов работы | Выход продуктов, % | | | |
|------------------------|--------------------------------|--------------------|------|-----|----|
| | | I | II | III | IV |
| 0,5 | 1 | следы | 98,0 | 2,0 | - |
| | 2 | 0,5 | 98,3 | 1,2 | - |
| | 3 | 0,7 | 98,0 | 1,3 | - |
| | 4 | 0,3 | 97,8 | 1,9 | - |
| | 5 | 0,6 | 97,8 | 1,5 | - |
| | 6 | 0,5 | 98,4 | 1,1 | - |
| 1,0 | 1 | следы | 98,5 | 1,5 | - |
| | 2 | следы | 98,2 | 1,8 | - |
| | 3 | - | 99,4 | 0,6 | - |
| | 4 | - | 98,0 | 2,0 | - |
| | 5 | - | 98,7 | 1,3 | - |
| | 6 | - | 98,4 | 1,6 | - |

Обработку катализатора проводили при 298К, давлении водорода 0,5-1,0 МПа, скорости пропускания избыточного барботируемого водорода 200 см³/мин и скорости подачи этанольного раствора йодистого калия 0,6 см³/мин в течение 10-15 часов. В ходе эксперимента установлено, что выход дигидро- β -иона резко падает после 40-50 часов непрерывной работы катализатора.

Недостатком данного способа модифицирования никель-хромового катализатора йодистым калием является то, что выход дигидро- β -иона снижается на 10-15% после 40-50 часов (3-5 дней) непрерывной работы. Поэтому для поддержания стабильно высокого выхода целевого продукта (96-98%) необходимо было повторять процедуру модифицирования катализаторов йодистым калием по вышеуказанной методике. Следует отметить, что после 5-6 кратного повтора процесса модифицирования катализатора йодистым калием выход целевых продуктов заметно уменьшается до 94-95%. Дальнейшее модифицирование катализаторов выше указанным способом не позволяет достичь 96-98% выхода дигидро- β -иона.

В связи с изложенным нами были проведены исследования по отработке условий модификаций стационарного Ni/Cr₂O₃-катализатора йодистым калием и оптимизации технологических условий гидрирования β -иона в дигидро- β -ион с целью повышения их стабильности работы (с выходом целевых продуктов не ниже 98-99%).

Модифицирование Ni/Cr₂O₃-катализатора йодистым калием проводили тремя способами:

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

Основные результаты этих исследований приведены в таблице 3.

Таблица 3 - Гидрирование β -иона (10%-ный раствор) на Ni-Cr₂O₃-катализаторе в этаноле при 2,0МПа и 353К ($W_{v-ва} = 0,6$ см³/мин, $W_{H_2} = 200$ см³/мин)

| Параметр процесса | Выход продуктов, % | | | Стабильность работы катализатора, дней |
|--|--------------------|-----------------------|-----------------|--|
| | β -ион | дигидро- β -ион | тетра-гидро-ион | |
| 1. $P_{H_2} = 2,0$ МПа, $T = 353$ К, 170г. кт, $W_{v-ва} = 0,6$ см ³ /мин, $W_{H_2} = 200$ см ³ /мин | - | 99,0 | 1,0 | 30 |
| 2. $P_{H_2} = 2,0$ МПа, $T = 353$ К, 170г. кт, $W_{v-ва} = 0,6$ см ³ /мин, $W_{H_2} = 200$ см ³ /мин | - | 99,5 | 0,5 | 60 |

| | | | | |
|--|---|------|-----|-----|
| 3. $P_{H_2}=2,0$ МПа, $T=353$ К, 170г. kt, $W_{в-ва}=0,6$ см ³ /мин, $W_{H_2}=200$ см ³ /мин | - | 98,9 | 1,1 | 120 |
| 4. $P_{H_2}=2,0$ МПа, $T=353$ К, 170г. kt, $W_{в-ва}=0,6$ см ³ /мин, $W_{H_2}=200$ см ³ /мин | - | 96,9 | 3,1 | 128 |

Заключение и выводы

Из полученных данных следует, что модифицирование Ni/Cr₂O₃-катализатора йодистым калием (введением йодистого калия в процессе приготовления катализатора) обеспечивает высокую стабильность работы катализатора. При данном способе модифицирования никель-хромовый катализатор непрерывно работает в течение 3-4 месяцев, не снижая селективности процесса (с выходом целевого продукта 98-99%).

На основании изложенного можно заключить, что нами впервые разработана эффективная технология селективного гидрирования β-ионана в дигидро-β-ионан на никель-хромовом катализаторе, модифицированном йодистым калием, и подобраны рациональные условия ведения процесса (P_{H_2} , T и т.д.), при которых этот катализатор работает в непрерывном режиме достаточно долго, не снижая своей активности и селективности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кулажанов К.С., Омаркулов Т.О. Эффективные катализаторы и основные закономерности селективного гидрирования непредельных связей α- и β-ионана на суспендированных и стационарных катализаторах // Ж. Вестник КазНУ, 2010.- №2 (58). – С.45-50.
2. Кулажанов К.С., Омаркулов Т.О., Сулейменова М.Ш. Гидрирование β-ионана никелевых катализаторах под давлением водорода // Ж.Вестник КазНУ, 2010.- №2 (58). – С.156-159.
3. Кулажанов К.С., Омаркулов Т.О. Эффективные никелевые катализаторы селективного гидрирования β-ионана в дигидро-β-ионан // Химический журнал Казахстана ИХН им. А. Б. Бектурова. - Алматы, 2012. - Спец. выпуск 38. - С.49-53.
4. Кулажанов К.С., Омаркулов Т.О., Абдуходжаева К.М. Влияние метода модифицирования на селективность гидрирования β-ионана в дигидро-β-ионан на никелевых катализаторах // Ж. Вестник АТУ. - Алматы, 2013. - № 1(92). – С.17-21.