

УДК 544.47
AGRIS T01

<https://doi.org/10.33619/2414-2948/49/05>

СВЕРХСШИТЫЙ ПОЛИСТИРОЛ КАК НОСИТЕЛЬ ДЛЯ СОЗДАНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ: ВЛИЯНИЕ ПОРИСТОСТИ

©*Никошвили Л. Ж.*, ORCID: 0000-0002-6348-3623, SPIN-код: 8956-8150, канд. хим. наук,
Тверской государственный технический университет,
г. Тверь, Россия, nlinda@science.tver.ru

©*Бертова А. В.*, ORCID: 0000-0003-2654-3719, Тверской государственный технический
университет, г. Тверь, Россия, shvelal@mail.ru

©*Сулман Э. М.*, SPIN-код: 9877-6072, ORCID: 0000-0003-0203-3386, д-р хим. наук,
Тверской государственный технический университет,
г. Тверь, Россия, sulman@online.tver.ru

©*Киви Л. Л.*, ORCID: 0000-0002-7192-7212, канд. хим. наук,
Тверской государственный университет, Региональный технологический центр,
г. Тверь, Россия, liubov.kiwi-minsker@epfl.ch

HYPER-CROSSLINKED POLYSTYRENE AS A SUPPORT FOR DEVELOPMENT OF HYDROGENATION CATALYSTS: INFLUENCE OF POROSITY

©*Nikoshvili L.*, SPIN-code: 8956-8150, ORCID: 0000-0002-6348-3623, Ph.D.,
Tver State Technical University, Tver, Russia, nlinda@science.tver.ru

©*Bertova A.*, ORCID: 0000-0003-2654-3719, Tver State Technical University,
Tver, Russia, shvelal@mail.ru

©*Sulman E.*, SPIN-код: 9877-6072, ORCID: 0000-0003-0203-3386, Dr. habil., Tver State
Technical University, Tver, Russia, sulman@online.tver.ru

©*Kiwi-Minsker L.*, ORCID: 0000-0002-7192-7212, Ph.D.,
Tver State University, Regional Technological Center, Tver, Russia, liubov.kiwi-minsker@epfl.ch

Аннотация. В работе рассмотрены перспективы использования сверхсшитого полистирола в качестве носителя для создания катализаторов селективного гидрирования алкинолов для получения душистых веществ и жирорастворимых витаминов Е и К. Различные типы сверхсшитого полистирола, отличающиеся пористостью, были использованы для синтеза палладиевых катализаторов методом импрегнации ацетата палладия. Показано, что в случае алкинола C₅ структура пор полимеров не оказывает существенного влияния на наблюдаемую каталитическую активность, тогда как для алкинолов C₁₀ и C₂₀ мезопористые полимеры предпочтительнее для использования в качестве носителей.

Abstract. This paper is devoted to the prospects for the use of hyper-crosslinked polystyrene as a support for the development of catalysts for selective hydrogenation of alkynols for synthesis of fragrant substances and fat-soluble vitamins E and K. Various types of hyper-crosslinked polystyrene, characterized by different porosity, were used for the synthesis of palladium catalysts by wet-impregnation of polymers with palladium acetate. It was shown that in the case of C₅ alkynol, the pore structure of the polymers does not significantly affect the observed catalytic activity, whereas for C₁₀ and C₂₀ alkynols, mesoporous polymers are preferable for use as supports.

Ключевые слова: селективное гидрирование, палладий, катализаторы, сверхсшитый полистирол.

Keywords: selective hydrogenation, palladium, catalysts, hyper-crosslinked polystyrene.

Введение

Селективное каталитическое гидрирование является важной химической реакцией для производства ряда ценных продуктов для таких областей применения, как парфюмерия и фармацевтика. В химико-фармацевтической промышленности растет интерес к селективному гидрированию с использованием гетерогенных катализаторов [1]. Так селективное гидрирование тройной углерод-углеродной связи алкинолов является одной из основных стадий при производстве синтетических душистых веществ и витаминов Е и К [2]. Однако данный процесс требует тщательного подбора катализаторов, которые должны проявлять высокую селективность по отношению к олефиновым спиртам. Наиболее распространенные катализаторы для селективного гидрирования тройной связи до двойной – модифицированные Pd и Ni, нанесенные на неорганические носители. Исторически первым промышленным катализатором селективного гидрирования ацетиленовых спиртов стал предложенный Линдляром Pd/CaCO₃, модифицированный ацетатом свинца и хинолином [3]. Однако, применение этих модификаторов приводит к загрязнению целевых продуктов и экологически небезопасно, что создает предпосылки для поиска новых гетерогенных каталитических систем гидрирования алкинолов.

Необходимо отметить, что типичный гетерогенно-каталитический процесс идет на поверхности твердой частицы, большей частью пористой, которая омывается потоком газа или жидкости. Если химическая реакция протекает достаточно быстро, скорость процесса может лимитироваться подводом реагентов из ядра потока к внешней поверхности частицы, а также диффузией реагентов в порах зерна катализатора. Внутренняя поверхность катализатора может составлять до 99% его общей поверхности, а поэтому степень участия внутренней поверхности в процессе в значительной мере определяет наблюдаемую каталитическую активность.

Таким образом, физические характеристики носителя (например, пористость и способность к набуханию) позволяют добиться нужных свойств каталитической системы (активности и селективности). Кроме того, изменяя характеристики носителя, например, увеличивая размер пор, можно избежать закоксовывания катализатора, являющегося причиной его дезактивации [4]. Также для каждого процесса может быть подобрана некоторая оптимальная пористая структура зерна носителя. Для реакций с участием веществ, малого молекулярного веса, ведущих в условиях реакции к стабильным целевым продуктам, целесообразно применять носители с большей удельной поверхностью и, следовательно, с сильно развитой системой пор малого диаметра. Повышение молекулярного веса реагентов или продуктов реакции приводит к понижению скорости их диффузии, вследствие чего для проведения быстрых реакций требуются макропористые носители, поверхность которых обычно невелика [5]. Необходимо также отметить, что применение носителя позволяет снизить расход благородного металла до 0,01% от количества, которое потребовалось бы при его использовании в виде сплошной сетки [4].

Сверхсшитые полимерные материалы — это новый класс сорбционных материалов [6]. Степень сшивки у таких полимеров выше 100%, таким образом, каждое мономерное звено связано, как минимум, с одной, а чаще с двумя соседними полимерными молекулами. Трехмерные полистирольные сети, служащие основой различных сорбентов, широко используются как в лабораторной практике, так и в промышленных технологиях. Простота синтеза, наличие исходных материалов, возможность варьирования физической структуры и, следовательно, эксплуатационные свойства сорбентов, способствовали заслуженной

популярности сверхсшитых полистирольных (СПС) сетей. В подавляющем большинстве случаев в качестве сшивающего агента используется дивинилбензол (ДВБ).

Интерес к таким материалам определяется широкими возможностями их практического применения в качестве высокоэффективных сорбентов [7]. Уникальная способность СПС практически одинаково набухать как в полярных, так и в неполярных органических растворителях и воде, и затем сохранять приобретенный объем, обусловлена жесткостью его полимерной сетки. Кроме того СПС отличается развитой микропористой структурой и огромной внутренней удельной поверхностью (1000–1500 м²/г) [8]. В отличие от обычных макропористых сополимеров стирола с ДВБ, СПС способен поглощать молекулы сорбата всем своим объемом, показывая высокую сорбционную емкость [9].

Матрица СПС может рассматриваться как органический полимерный материал для стабилизации наночастиц металлов [10]. Развитая пористость СПС дает возможность роста и распределения наночастиц металлов в порах, за счет проникновения активного компонента из внешней фазы внутрь гранулы СПС. Таким образом, данная работа посвящена синтезу палладиевых катализаторов на основе СПС и исследованию их каталитических свойств в реакциях гидрирования алкинолов различного строения.

Материал и методы исследования

Диметилэтинилкарбинол (ДМЭК, 99%) был приобретен в компании Fluka. 3-Метил-1-нонин-3-ол (97%) был приобретен в Alfa Aesar. Дегидроизофитол (ДГИФ, 97%) был приобретен у компании DSM. Гексан (ТУ 2631-158-44493179-13, 99,9%) был приобретен у ЗАО «Купавнареактив». Тетрагидрофуран (ТГФ, ≥99,9%) был приобретен в Sigma-Aldrich. Толуол (ГОСТ 57-89-78, 99,5%) был приобретен у АО «База №1 Химреактивов». Ацетат палладия(II) (Pd(CH₃COO)₂, ТУ 2625-024-00205067, 46,5%) был приобретен у ОАО «Аурат». Все вещества использовались без дополнительной обработки. Вода была деионизирована с использованием системы очистки Элси Аква.

Для синтеза палладиевых катализаторов гидрирования применялись образцы СПС, предоставленные сотрудниками Института элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова РАН, синтезированные с использованием порогенов различных типов: спирта С₇ (обозначен как С₇), линейного полистирола (PS) и нефтяных фракций (НФ2 и НФ3). Удельная площадь поверхности указанных образцов полимеров, измеренная методом низкотемпературной адсорбции азота и рассчитанная по модели БЭТ, составила 487 м²/г, 681 м²/г, 697 м²/г и 723 м²/г для С₇, PS, НФ2 и НФ3, соответственно. Синтез катализаторов производился следующим образом. Образцы полимеров предварительно промывали гексаном при постоянном перемешивании и температуре 60 °С в течение трех часов для удаления возможных остатков порогенов. После окончания процесса полимеры отфильтровывали и сушили в течение пяти часов при температуре 65 °С. Высушенные образцы СПС интенсивно растирали в фарфоровой ступке в течение 25 мин. После измельчения полимеров проводили их пропитку раствором Pd(CH₃COO)₂ в тетрагидрофуране с последующим высушиванием в течение трех часов при 65 °С.

Синтезированные катализаторы были протестированы в реакции селективного гидрирования ДМЭК (С₅) до диметилвинилкарбинола (ДМВК), 3-метил-1-нонин-3-ола (С₁₀) до 3-метил-1-нонен-3-ола, ДГИФ (С₂₀) до изофитола (ИФ). Реакции проводились при температуре 90 °С в термостатируемом стеклянном реакторе качания при атмосферном давлении водорода с использованием толуола в качестве растворителя. В ходе реакции проводили измерение количества поглощенного водорода и отбор проб катализата на анализ. Анализ катализата осуществляли методом газовой хроматографии с помощью хроматографа

КристалЛюкс 4000М, оснащенного пламенно-ионизационным детектором. Активность катализаторов рассчитывалась как отношение количества алкинола, конвертированного к моменту времени, соответствующему достижению максимальной конверсии, к количеству всего Pd, участвующего в реакции

Результаты и обсуждение

Результаты тестирования катализаторов приведены в Таблице на Рисунке 1. По результатам исследования было показано, что наибольшую активность проявляют катализаторы, синтезированные на основе СПС НФ2 и НФ3. При этом в случае субстрата с наименьшей молекулярной массой (ДМЭК, C₅) активность данных двух образцов мало отличается. Тогда как с увеличением молекулярной массы субстрата до C₁₀ и C₂₀ наибольшую активность проявляет катализатор на основе НФ2, у которого преобладают мезопоры (Рисунок 2), по сравнению с микропористым НФ3 (Рисунок 3). Необходимо отметить, что С7 также мезопористый, а PS — микропористый, однако (аналогично образцам НФ2 и НФ3) разница в структуре полимера незначительно сказывается на активности гидрирования ДМЭК.

Таблица.

СРАВНЕНИЕ АКТИВНОСТИ, КОНВЕРСИИ И СЕЛЕКТИВНОСТИ
 СИНТЕЗИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Катализатор	Pd, масс.%	Субстрат	Активность, моль/(мольPd*с)	Конверсия, %	Селективность, % (при конверсии 95%)
Pd/C7	0,11	C ₅	9,6	98,5	95,8
Pd/PS	0,16	C ₅	4,8	95,9	96,5
Pd/НФ2	0,11	C ₅	17,2	99,9	96,0
Pd/НФ3	0,17	C ₅	12,2	99,6	95,1
Pd/НФ2	0,11	C ₁₀	53,4	99,2	93,8
Pd/НФ3	0,17	C ₁₀	16,6	93,8	96,6
Pd/НФ2	0,11	C ₂₀	47,1	99,4	93,4
Pd/НФ3	0,17	C ₂₀	27,1	99,7	91,2

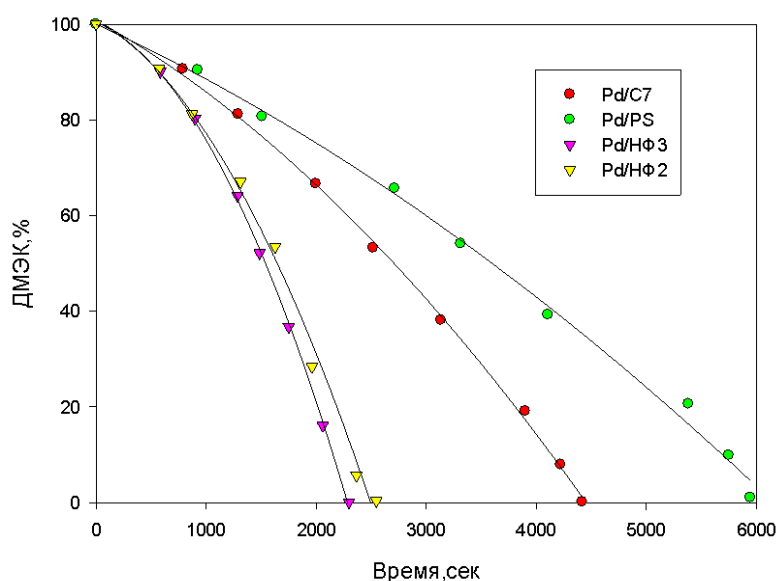


Рисунок 1. Сравнение кинетических кривых гидрирования ДМЭК для синтезированных катализаторов на основе СПС.

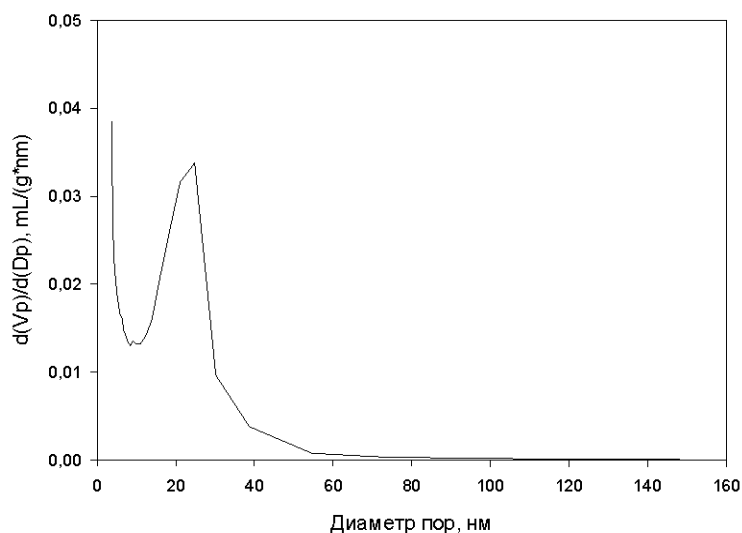


Рисунок 2. Распределение пор по размерам для полимера НФ2.

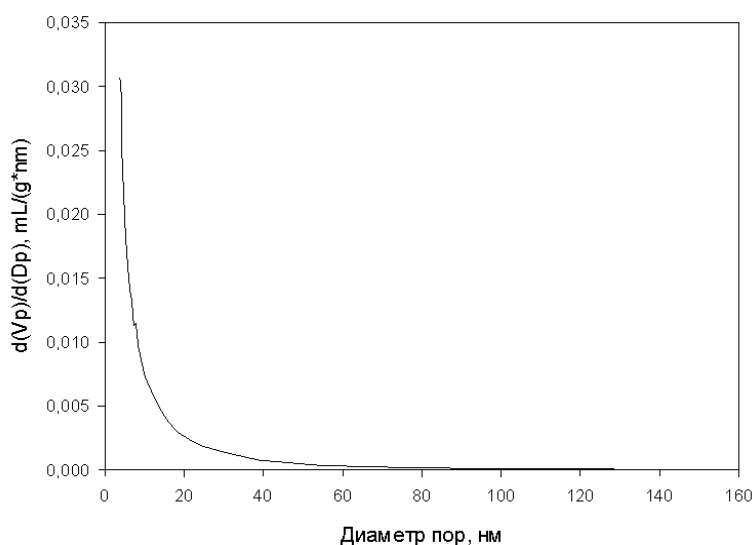


Рисунок 3. Распределение пор по размерам для полимера НФ3.

Заключение

В ходе проведения исследования были синтезированы палладиевые катализаторы селективного гидрирования алкинолов на основе сверхсшитого полистирола. Было показано, что использование СПС в качестве носителя, в зависимости от величины удельной площади поверхности и характера пористости, позволяет синтезировать селективные (селективность по олефиновому спирту не менее 95%) и высоко активные катализаторы гидрирования тройной связи алкинолов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 15-19-20023).

Список литературы:

1. Narayanan S. Selective hydrogenation of unsaturated aldehydes and ketones // Bulletin of the Catalysis Society of India. 2003. V. 2. P. 107-121. <http://hdl.handle.net/123456789/2765>
2. Bonrath W., Eggersdorfer M., Netscher T. Catalysis in the industrial preparation of vitamins and nutraceuticals // Catalysis Today. 2007. V. 121. №1-2. P. 45-57. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.11.021>

3. Tschan R., Schubert M. M., Baiker A., Bonrath W., Lansink-Rotgerink H. Continuous semihydrogenation of a propargylic alcohol over amorphous Pd₈₁Si₁₉ in dense carbon dioxide: effect of modifiers // *Catalysis letters*. 2001. V. 75. №1-2. P. 31-36. <https://doi.org/10.1023/A:1016727904935>
4. Стайлз Э. Б. Носители и нанесенные катализаторы. Теория и практика. М.: Химия, 1991. 240 с.
5. Иоффе И. И., Письмен Л. М. Инженерная химия гетерогенного катализа. Л.: Химия, 1972. 464 с.
6. Huang J., Turner S. R. Hypercrosslinked polymers: a review // *Polymer Reviews*. 2018. V. 58. №1. P. 1-41. <https://doi.org/10.1080/15583724.2017.1344703>
7. Цюрупа М. П., Блинникова З. К., Проскурина Н. А., Пастухов А. В., Павлова Л. А., Даванков В. А. Сверхсшитый полистирол - первый нанопористый полимерный материал // *Российские нанотехнологии*. 2009. №9-10. С. 109-117. <https://doi.org/10.1134/S1995078009090109>
8. Davankov V. A., Tsyurupa M. P. Structure and properties of hypercrosslinked polystyrene-the first representative of a new class of polymer networks // *Reactive Polymers*. 1990. V. 13. №1-2. P. 27-42.
9. Череватюк Г. В., Руденко А. А., Ярыгин Д. В., Гулая Ю. В., Дворницин А. А., Полищук Т. С., Лим Л. А. Сверхсшитый полистирол - особенности структуры // *Молодой ученый*. 2017. №2.1. С. 44-46.
10. Lyubimov S. E., Vasilev A. A., Korlyukov A. A., Ilyin M. M., Pisarev S. A., Matveev V. V., ... Davankov V. A. Palladium-containing hypercrosslinked polystyrene as an easy to prepare catalyst for Suzuki reaction in water and organic solvents // *Reactive and Functional Polymers*. 2009. V. 69. №10. P. 755-758. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2009.06.004>

References:

1. Narayanan, S. (2003). Selective hydrogenation of unsaturated aldehydes and ketones. *Bulletin of the Catalysis Society of India*, (2), 107-121. <http://hdl.handle.net/123456789/2765>
2. Bonrath, W., Eggersdorfer, M., & Netscher, T. (2007). Catalysis in the industrial preparation of vitamins and nutraceuticals. *Catalysis Today*, 121(1-2), 45-57. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.11.021>
3. Tschan, R., Schubert, M. M., Baiker, A., Bonrath, W., & Lansink-Rotgerink, H. (2001). Continuous semihydrogenation of a propargylic alcohol over amorphous Pd₈₁Si₁₉ in dense carbon dioxide: effect of modifiers. *Catalysis letters*, 75(1-2), 31-36. <https://doi.org/10.1023/A:1016727904935>
4. Stailz, E. B. (1991). Supports and supported catalysts. Theory and application. Moscow. (in Russian).
5. Ioffe, I. I., & Pismen, L. M. (1972). Engineering chemistry of heterogeneous catalysis. Leningrad. (in Russian).
6. Huang, J., & Turner, S. R. (2018). Hypercrosslinked polymers: a review. *Polymer Reviews*, 58(1), 1-41. <https://doi.org/10.1080/15583724.2017.1344703>
7. Tsurupa, M. P., Blinnikova, Z. K., Proskurina, N. A., Pastukhov, A. V., Pavlova, L. A., Davankov, V. A. (2009). Hypercrosslinked Polystyrene: the First Nanoporous polymeric material. *Nanotechnologies in Russia*, 4(9-10). P. 665-675. <https://doi.org/10.1134/S1995078009090109> (in Russian).

8. Davankov, V. A., & Tsyurupa, M. P. (1990). Structure and properties of hypercrosslinked polystyrene - the first representative of a new class of polymer networks. *Reactive Polymers*, 13(1-2), 27-42.

9. Cherevatjuk, G. V., Rudenko, A. A., Yarigin, D. V., Gulaja, Yu. V., Dvornitsin, A. A., Politshuk, T. S., & Lim, L. A. (2017). Hypercrosslinked polystyrene - peculiarities of the structure. *Young scientist*, (2.1), 44-46. (in Russian).

10. Lyubimov, S. E., Vasilev, A. A., Korlyukov, A. A., Ilyin, M. M., Pisarev, S. A., Matveev, V. V., ... & Davankov, V. A. (2009). Palladium-containing hypercrosslinked polystyrene as an easy to prepare catalyst for Suzuki reaction in water and organic solvents. *Reactive and Functional Polymers*, 69(10), 755-758. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2009.06.004>

Работа поступила
в редакцию 20.11.2019 г.

Принята к публикации
25.11.2019 г.

Ссылка для цитирования:

Никошвили Л. Ж., Бертова А. В., Сульман Э. М., Киви Л. Л. Сверхсшитый полистирол как носитель для создания катализаторов гидрирования: влияние пористости // Бюллетень науки и практики. 2019. Т. 5. №12. С. 47-53. <https://doi.org/10.33619/2414-2948/49/05>

Cite as (APA):

Nikoshvili, L., Bertova, A., Sulman, E., & Kiwi-Minsker, L. (2019). Hyper-crosslinked Polystyrene as a Support for Development of Hydrogenation Catalysts: Influence of Porosity. *Bulletin of Science and Practice*, 5(12), 47-53. <https://doi.org/10.33619/2414-2948/49/05> (in Russian).