



РАЗРАБОТКА ЭФФЕКТИВНОГО ПАЛЛАДИЙ СОДЕРЖАЩЕГО ПОЛИМЕРНОГО КАТАЛИЗАТОРА СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ АЛКИНОЛОВ

¹Худякова Т.Е., ¹Никошвили Л.Ж., ²Kiwi-Minsker L.

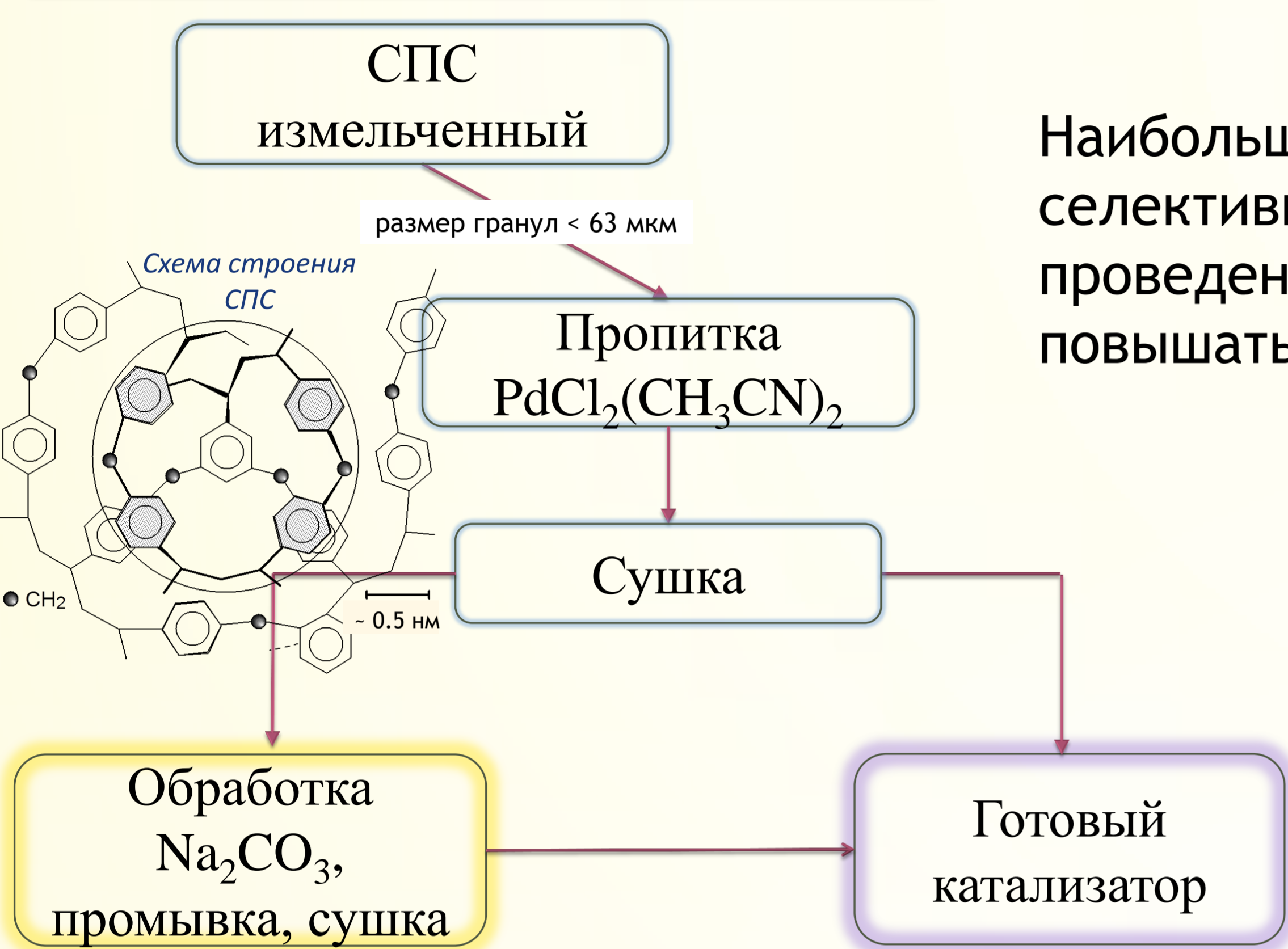
nlinda@science.tver.ru

¹Тверской государственной технический университет, г. Тверь

²Тверской государственной университет, Региональный технологический центр, г. Тверь

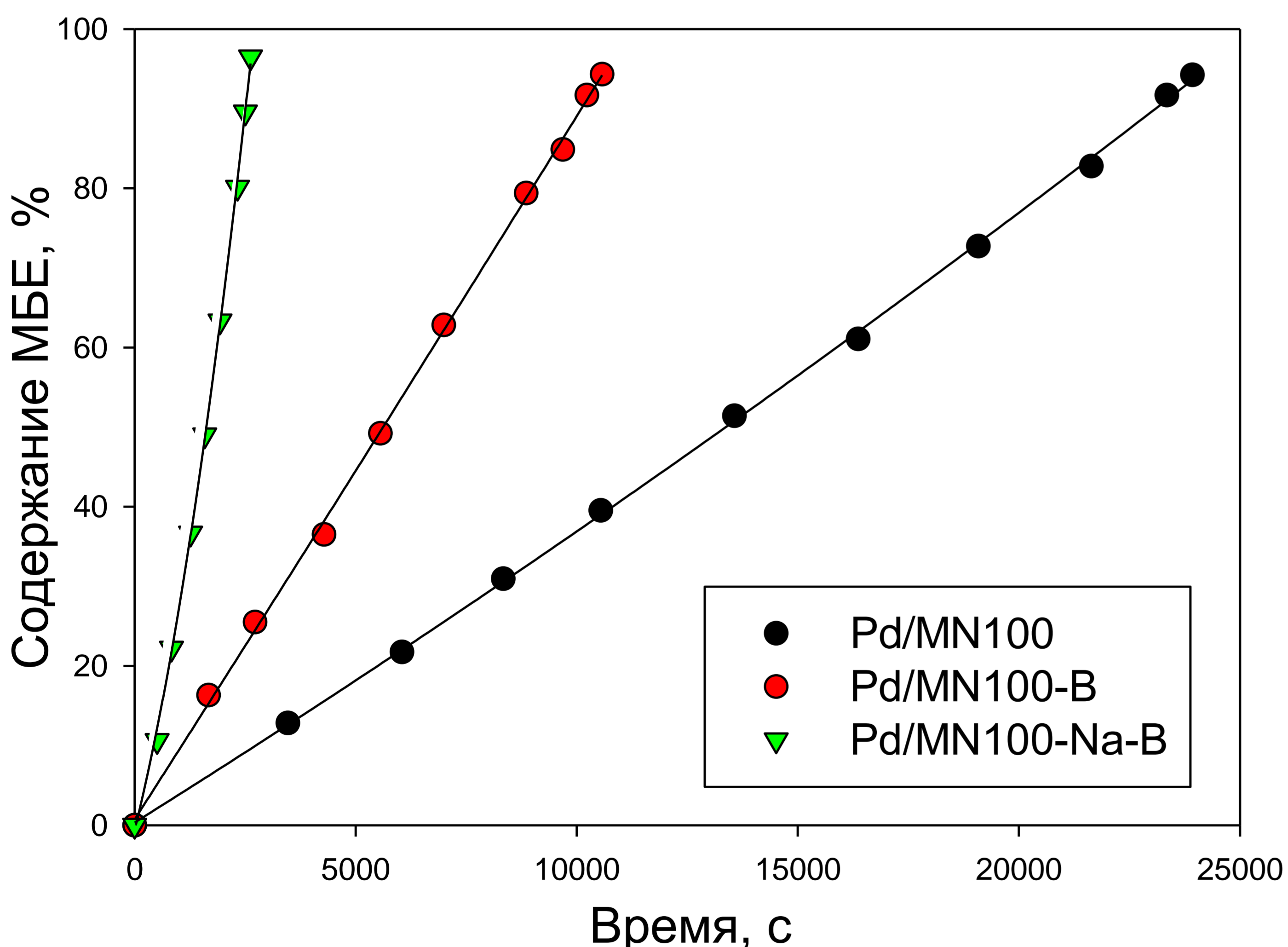
Селективное гидрирование тройной углеродной связи ацетиленовых спиртов, в частности 2-метил-3-бутин-2-ола (МБИ), является основной стадией получения полупродуктов синтеза жирорастворимых витаминов А, Е и К [1].

Схема синтеза катализатора



Условия реакции:

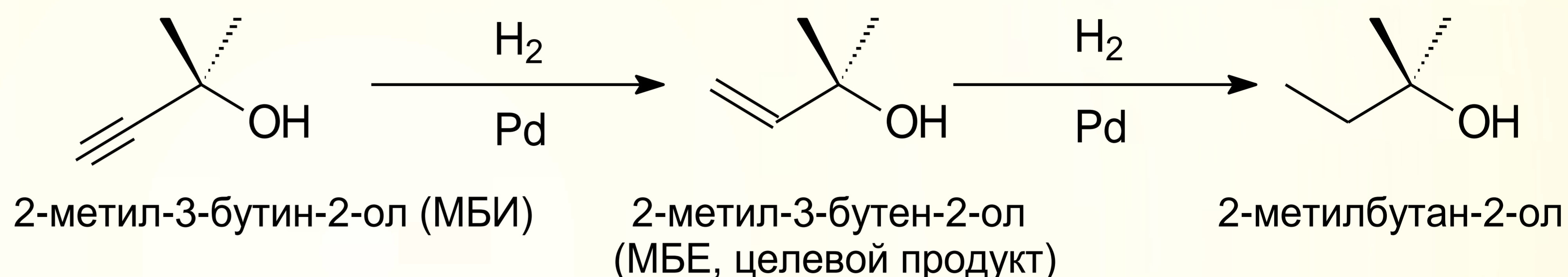
- температура 90°C
- атмосферное давление H_2
- растворитель - толуол
- перед экспериментом катализаторы (Pd/MN100-B и Pd/MN100-Na-B) восстанавливали водородом в условиях реакции в течение 1 ч



Вывод:

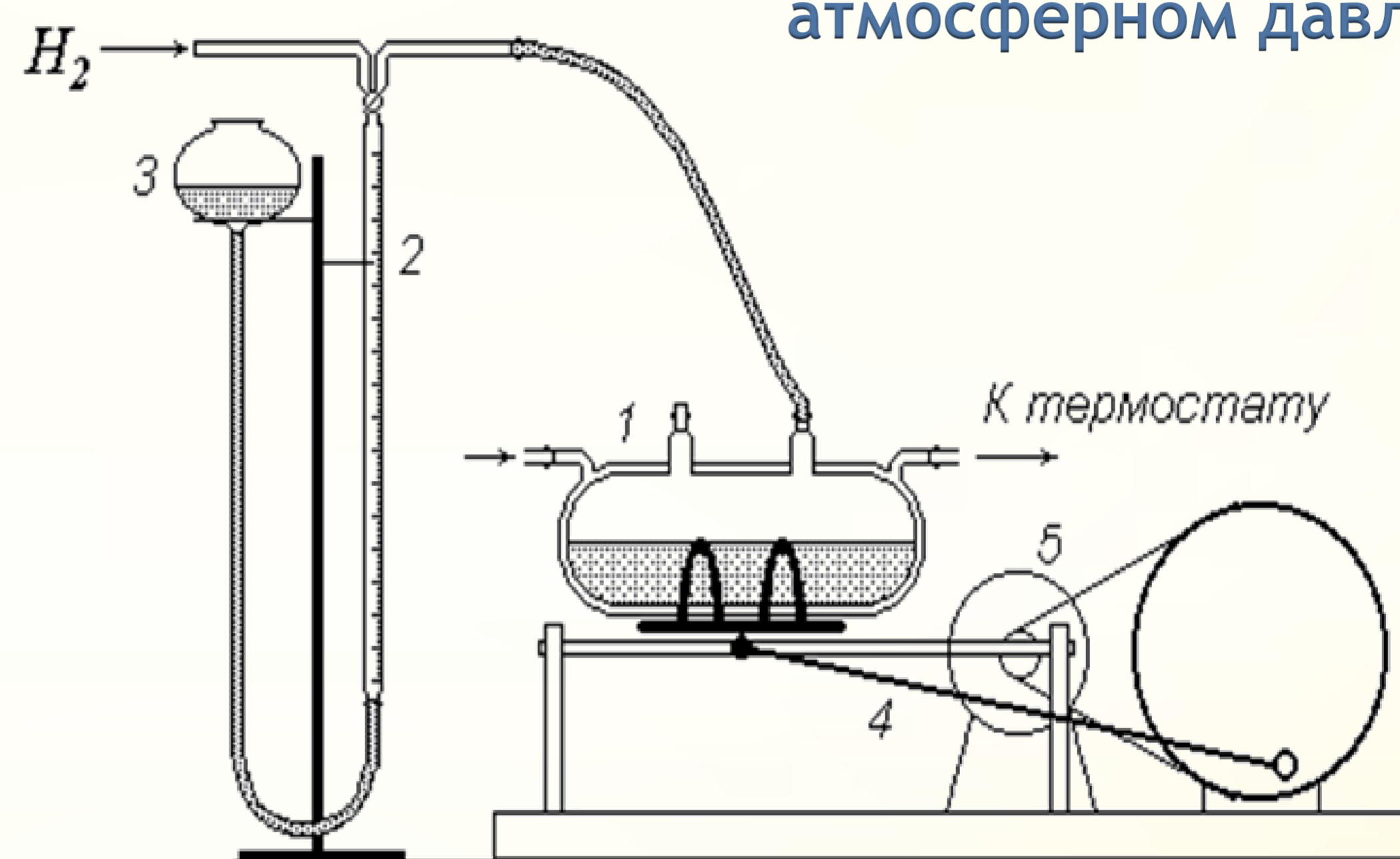
В результате проведенных исследований было показано, что на стадии синтеза катализатора необходима предварительная обработка раствором Na_2CO_3 для нейтрализации хлорид-ионов, которые ингибируют реакцию гидрирования тройной углерод-углеродной связи. Также было установлено, что перед проведением эксперимента предпочтительнее восстанавливать катализатор водородом в условиях реакции. Таким образом, селективность по МБЕ может быть увеличена с 95.5% (для исходного необработанного катализатора) до 98% при 95% конверсии субстрата. Кроме того, скорость реакции возрастает в 8.5 раз.

Схема гидрирования МБИ



Наибольшее распространение в качестве активного металла гетерогенных катализаторов селективного гидрирования $-\text{C}\equiv\text{C}-$ связи получил палладий. Важно отметить, что при проведении реакции каталитического гидрирования тройной связи МБИ необходимо повышать селективность по целевому продукту - 2-метил-3-бутен-2-олу (МБЕ).

Установка для проведения процесса гидрирования при атмосферном давлении



- 1- реактор,
- 2- измерительная бюретка,
- 3- уравнильный сосуд,
- 4- кривошипно-шатунный механизм,
- 5- электродвигатель

В рамках данной работы было проведено исследование по усовершенствованию методики синтеза палладиевого катализатора на основе полимерной матрицы сверхсшитого полистирола (СПС), импрегнированного раствором $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$, а именно: выявлена необходимость предобработки катализатора раствором Na_2CO_3 ; исследовано влияние предварительного восстановления палладия водородом.

Результаты тестирования синтезированных катализаторов в реакции селективного гидрирования

| Катализатор | Обработка | Селективность по МБЕ при конверсии МБИ 95% | $R, \text{ моль}_{\text{МБИ}} / (\text{моль}_{\text{Pd}} \cdot \text{с})$ |
|---------------|---|--|---|
| Pd/MN100 | Исходный, невосстановленный | 95.5% | 0.5 |
| Pd/MN100-B | Исходный, восстановленный | 95.9% | 1.1 |
| Pd/MN100-Na-B | Обработанный Na_2CO_3 , восстановленный | 98.0% | 4.3 |

* R (удельная скорость гидрирования) = $(C_{\text{МБИ}} \cdot \alpha) / (C_{\text{Pd}} \cdot t \cdot 100)$, где α конверсия, %, t - время до достижения конверсии, с