

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 541.128

ЖИДКОФАЗНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ БЕНЗАЛЬДЕГИДА
НА НИЗКОПРОЦЕНТНЫХ Pt-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ
В “МЯГКИХ” УСЛОВИЯХ

© 2022 г. К. В. Виканова^{а,*}, Е. А. Редина^а, Г. И. Капустин^а

^а Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, 119991, Москва, Россия

*e-mail: ks.vikanova@gmail.com

Поступила в редакцию 28.05.2021 г.

После доработки 28.05.2021 г.

Принята к публикации 04.06.2021 г.

Реакция жидкофазного гидрирования бензальдегида изучена в двух режимах: при комнатной температуре и атмосферном давлении и при температуре 70°C и давлении 0.5 МПа на катализаторах Pt/CeO₂-ZrO₂ с содержанием металла от 1 до 0.025 мас. %. Конверсия бензальдегида 96% при комнатной температуре и 97% при повышенной температуре получена на катализаторах 1% Pt/CeO₂-ZrO₂ и 0.1% Pt/CeO₂-ZrO₂ соответственно; при этом селективность образования бензилового спирта во всех случаях 100%.

Ключевые слова: бензальдегид, бензиловый спирт, селективное гидрирование, мягкие условия, платиносодержащий катализатор

DOI: 10.31857/S0044453722010277

Бензиловый спирт (БС) – важный интермедиат при производстве красок, лаков [1], витаминов [2], а также широко используется в химической промышленности в качестве прекурсоров для синтеза различных эфиров и отдушек [3].

В промышленности существуют два основных способа получения бензилового спирта: гидролиз бензилхлорида в присутствии гидроксида натрия и окисление толуола. В первом случае процесс протекает при высокой температуре (150–350°C) и повышенном давлении; во время реакции возможно образование эфира как побочного продукта. Этот процесс также осложняется образованием большого количества хлорсодержащих отходов, требующих утилизации [4]. Окисление толуола в присутствии уксусного ангидрида протекает при температуре 170–220°C и давлении 1–3 МПа [5]. Основным недостатком этого метода – образование бензальдегида (БА) и бензойной кислоты при дальнейшем окислении, что значительно снижает выход спирта.

Получение бензилового спирта каталитическим гидрированием бензальдегида на гетерогенных катализаторах позволяет осуществить индустриально важный процесс в соответствии с принципами зеленой химии. Промышленный каталитический метод селективного гидрирования БА – это восстановление карбонильной группы в присутствии Ni Ренея при температурах 80–120°C [6]. Однако в таких условиях может образо-

вываться большое количество побочных продуктов, таких как толуол, гидроксиметилциклогексан (ГидроксиМЦГ) или бензол, что отрицательно влияет на эффективность процесса.

Использование катализаторов с благородными металлами способно существенно снизить температуру и давление, необходимые для протекания реакции. Разработка катализаторов с малым содержанием благородного металла, активных и селективных в мягких условиях, может стать альтернативным, более экономичным и эффективным методом получения БС. Так, проведение реакции гидрирования БА на коммерческом катализаторе 1%Pd/C позволило получить БС с селективностью 99% при комнатной температуре и давлении 0.8 МПа, однако конверсия после 1 ч реакции составила лишь 11%, а полная конверсия в этих условиях была достигнута за 24 ч [7]. На катализаторе 5%Pt/TiO₂ БС был получен с селективностью 99% при конверсии субстрата 85% при комнатной температуре и давлении 4 МПа [8]. Тем не менее, как характеристики катализаторов, так и условия проведения реакции могут быть заметно усовершенствованы.

В настоящей работе реакцию жидкофазного гидрирования БА (рис. 1) проводили на гетерогенных катализаторах с содержанием Pt ≤ 1 мас. %, нанесенных на смешанный оксид

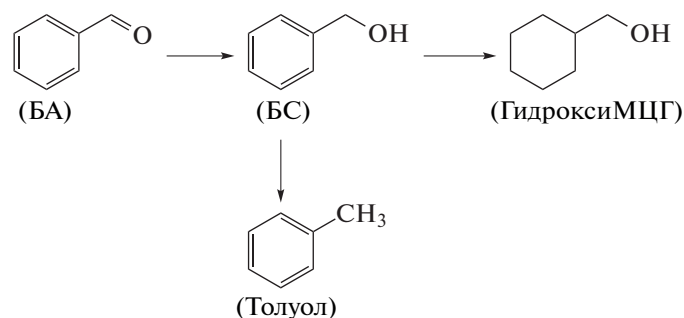


Рис. 1. Реакция гидрирования бензальдегида (БА); гидроксиметилциклогексан (ГидроксимЦГ).

$\text{CeO}_2\text{--ZrO}_2$, при комнатной температуре и атмосферном давлении и при температуре 70°C и давлении водорода 0.5 МПа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализаторов

Синтез смешанных оксидных носителей $\text{CeO}_2\text{--ZrO}_2$ (CZ) выполняли методом соосаждения прекурсоров металлов [9]. В качестве прекурсоров оксидов циркония и церия использовали $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (99.5%; до 4% Hf; Acros) и $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (98 + %, Alfa Aesar).

Катализаторы с содержанием платины 1 – 0.025 мас. % синтезировали путем рН-контролируемого осаждения прекурсора H_2PtCl_6 . Полученные образцы восстанавливали в токе водорода в течение 2 ч при температуре 250°C .

Характеризация катализаторов

Катализаторы исследовали методом термопрограммированного восстановления водорода (ТПВ- H_2) в лабораторной проточной системе с водяной ловушкой, охлажденной до -100°C . Детектор (ДТП) калибровали в ходе восстановления CuO (Aldrich-Chemie, 99%), предварительно обработанного в Ar (30 мл/мин при 300°C). Катализаторы Pt/CZ (140–170 мг) предварительно обрабатывали в потоке Ar с кислородной ловушкой при 250°C в течение 90 мин. Перед каждым экспериментом ТПВ образец охлаждали до комнатной температуры (25°C) или -100°C в токе Ar . Нагрев от -100 до 250°C осуществляли со скоростью 10 К/мин в газовой смеси 4.6% $\text{H}_2\text{--Ar}$ (также очищенной с помощью кислородной ловушки) при скорости потока 30 мл/мин. Образец выдерживали при необходимой температуре (25 или 250°C) до прекращения поглощения водорода.

Фазовый состав материалов и размер частиц исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА). Рентгенограммы записывали с использованием дифрактометра ARL X'TRA (Thermo Fisher Scientific) с излучением CuK_α (40 кВ, 40 мА) при скорости сканирования 1.2 град/мин в диапазоне $20^\circ < 2\theta < 70^\circ$.

Гидрирование бензальдегида

Эксперименты по жидкофазному гидрированию при комнатной температуре и атмосферном давлении проводили с использованием в качестве реактора стеклянной двугорлой колбы. Катализатор (50 мг) помещали в реактор, систему герметизировали и продували водородом в течение 30 мин. Затем раствор БА в EtOH (0.3 ммоль субстрата в 1.5 мл растворителя) приливали в реактор, используя кран подачи реакционной смеси. В зависимости от содержания металла в катализаторе количество Pt в реакционной смеси составляло 0.4–0.8 мол. %. Реакционную смесь перемешивали магнитной мешалкой со скоростью 1400 об/мин в течение 2 ч.

Эксперименты при температуре 70°C и давлении водорода 0.5 МПа проводили в автоклаве из нержавеющей стали со стеклянным вкладышем. В реактор вводили раствор БА в EtOH (0.3 ммоль субстрата в 1.5 мл растворителя) и необходимое количество катализатора (50 мг). Перед началом эксперимента реактор 3 раза продували водородом для удаления остаточного воздуха. Затем реакционный объем заполняли водородом под давлением 0.5 МПа. Реакцию проводили при скорости перемешивания 1400 об/мин в течение 2 ч. В конце каждого эксперимента жидкую фазу отделяли от катализатора центрифугированием для анализа состава продуктов реакции.

Жидкие продукты реакции анализировали на газовом хроматографе Хроматек Кристалл 5000.2 с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой CR-5 (0.2 мм × 25 м). Температуру колонки ступенчато повышали от 80 до 190°C . Пики идентифицировали с использовани-

Таблица 1. Морфологические и текстурные свойства носителя CZ

Соотношение Се : Zr	Фазовый состав (согласно РФА)	Средний размер наночастиц, нм (РФА)	$S_{БЭТ}$, м ² /г	Объем пор, см ³ /г	Размер пор, нм
4 : 1	СеО ₂ кубическая фаза ZrО ₂ аморфная фаза	4	103	0.145	2–10

Таблица 2. Результаты исследования предварительно восстановленных катализаторов методом ТПВ-Н₂

Образец I	Поглощение Н ₂ , ммоль/г	Н ₂ /Pt, моль/моль	Образец II	Поглощение Н ₂ , ммоль/г	Н ₂ /Pt, моль/моль
CZ	0	–	CZ	0	–
1%Pt/CZ	0.67	13	0.1%Pt/CZ	0.55	86
0.5%Pt/CZ	0.45	18	0.05%Pt/CZ	0.72	228
0.25%Pt/CZ	0.11	8	0.025%Pt/CZ	0.47	348

Примечание. Поглощение водорода для образцов I было измерено в температурном интервале от –50 до 25°С, для образцов II – в интервале от –50 до 250°С.

ем экспериментально определенных времен удерживания для индивидуальных соединений (бензальдегид, бензиловый спирт, этанол). Строение полученных соединений подтверждено данными спектроскопии ЯМР ¹H и ¹³C.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ключевые характеристики смешанного церий-циркониевого носителя приведены в табл. 1 и детально описаны нами в [10, 11].

Исследования катализаторов методом ТПВ так же, как и каталитические эксперименты, были проведены в двух режимах с целью изучения свойств образцов в условиях, приближенных к условиям реакции. Изучение предварительно восстановленных катализаторов с содержанием платины 1–0.25% показало, что наибольшим поглощением водорода в диапазоне температур от –50 до 25°С обладают образцы 1%Pt/CZ и 0.5%Pt/CZ (0.67 и 0.45 ммоль/г соответственно) (табл. 2). Поглощение водорода катализатором 0.25% Pt/CZ в этой области оказалось значительно ниже, чем 1% Pt/CZ и 0.5% Pt/CZ, и составило 0.11 ммоль/г, однако даже при таком низком содержании благородного металла мы наблюдали поглощение Н₂ при комнатной температуре. Следует отметить, что во всех трех случаях мольное соотношение водород/металл во много раз превышало стехиометрическое, что может свидетельствовать о наличии спилловера Н₂ в данном

температурном диапазоне, характеризующегося перетеканием “активного” водорода, образующегося на центрах металлической платины, на восстанавливаемый носитель СеО₂–ZrО₂.

Исследования ТПВ-Н₂ катализаторов с содержанием платины 0.1% и менее проводили в области температур от –50 до 250°С. Поглощение водорода катализатором с содержанием платины 0.1% составило 0.55 ммоль/г. При этом на образце с содержанием платины 0.05% было отмечено некоторое увеличение количества поглощенного Н₂ в этой области. Предположительно, указанный эффект может быть связан с дополнительным восстановлением нанесенной активной фазы в ходе ТПВ-анализа, поскольку предварительная обработка всех образцов проводилась при одной и той же температуре (250°С), однако известно, что при уменьшении количества наносимого металла и, как следствие, уменьшении размеров частиц или кластеров может наблюдаться усиление взаимодействия металлической фазы с носителем, ввиду чего для полного восстановления может требоваться более высокая температура, чем при восстановлении более крупных частиц [12]. Следует также отметить, что восстановление оксида церия подложки без нанесенного металла начинается при температуре выше 250°С.

Как уже было отмечено ранее, основная сложность гидрирования бензальдегида – селективное восстановление карбонильной группы без протекания процессов гидрирования ароматического

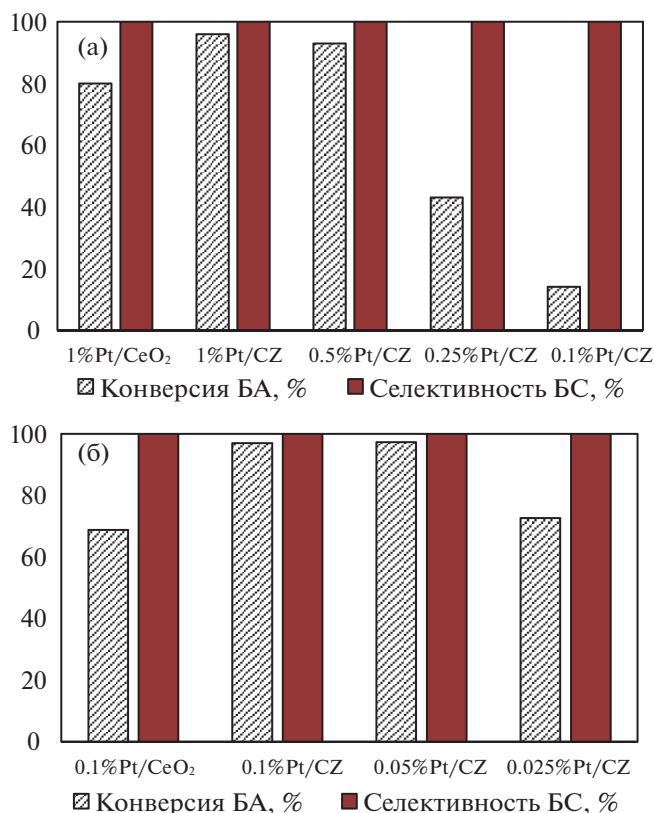


Рис. 2. Гидрирование бензальдегида: а – на катализаторах с содержанием Pt 1 – 0.1 мас. % при комнатной температуре и атмосферном давлении; б – на катализаторах с содержанием Pt 0.1 – 0.025 мас. % при температуре 70°C и давлении H₂ 0.5 МПа.

кольца или гидрогенолиза. Предполагалось, что проведение реакции в мягких условиях поможет избежать образования таких продуктов, как гидроксимЦГ и толуол (рис. 1).

Исследования катализаторов с содержанием платины 0.25–1% (рис. 2а), проводимые при комнатной температуре и атмосферном давлении, показали, что снижение содержания Pt в 2 раза с 1 до 0.5% незначительно влияет на конверсию БА, которая составила 96% и 93% соответственно, что согласуется с результатами исследования поглощения водорода, в ходе которых объем поглощенного H₂ образцами 1%Pt/CZ и 0.5%Pt/CZ отличался лишь в 1.5 раза. При дальнейшем уменьшении содержания благородного металла было отмечено падение конверсии субстрата, которая составила 43 и 14% в присутствии катализаторов 0.25%Pt/CZ и 0.1%Pt/CZ соответственно.

Несмотря на то, что образцы с низким содержанием платины оказались менее активны при комнатной температуре и атмосферном давлении, можно предположить, что они имеют высокий потенциал при испытаниях при повышенном давлении и/или температуре ввиду наблюдаемого

интенсивного поглощения водорода в области до 250°C. Катализаторы с содержанием Pt ≤ 0.1 мас. % были испытаны при температуре 70°C и давлении 0.5 МПа (рис. 2б). На образце 0.1%Pt/CZ выход БС составил 97% и оставался таким же высоким при использовании катализатора с содержанием платины 0.05%. Катализатор 0.025%Pt/CZ также проявил активность в данных условиях и выход БС составил 70%.

Мироненко и соавторы исследовали монометаллические Pd- и Ru-содержащие катализаторы в схожих условиях – при температуре 40°C и давлении 0.5 МПа в реакции жидкофазного гидрирования бензальдегида [1]. Через 1 ч проведения реакции на катализаторе с содержанием палладия 1.5% была достигнута полная конверсия субстрата; однако, селективность образования БС была лишь 42% ввиду преимущественного образования толуола. Селективность образования БС на Ru-содержащем образце (1.5 мас. %) составила 44%, однако конверсия БА была более чем в 2 раза ниже по сравнению с нанесенным палладиевым образцом.

Также этой группой авторов были исследованы низкопроцентные палладийсодержащие катализаторы [13]. В присутствии образца с содержанием металла 0.3% при температуре 60°C и давлении 0.5 МПа конверсия бензальдегида составила 48%; при этом БС был единственным продуктом реакции.

Необходимо отметить, что как при комнатной температуре и атмосферном давлении, так и при температуре 70°C и давлении 0.5 МПа катализаторы, нанесенные на смешанные церий-циркониевые носители, оказались гораздо более активны, чем образцы на базе индивидуального CeO₂. Этот эффект был описан нашей группой ранее: добавление оксида циркония не только способствует интенсификации спилловера водорода, но и может создавать дополнительные дефекты – центры для селективной адсорбции карбонильной группы.

В настоящей работе показано, что платиносодержащие катализаторы на базе смешанного церий-циркониевого носителя позволяют получить бензиловый спирт в ходе реакции гидрирования бензальдегида со 100% селективностью. При этом образцы с содержанием Pt 1–0.5 мас. % проявляют высокую активность уже при комнатной температуре и атмосферном давлении, а катализаторы, содержащие ультранизкие количества Pt от 0.025 до 0.1 мас. %, показали высокую активность в гидрировании бензальдегида при температуре 70°C и давлении 0.5 МПа.

Работа была выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 17-73-20282. Авторы благодарят И.В. Мишина за проведение РФА-исследований носителя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mironenko R.M., Belskaya O.B., Gulyaeva T.I. et al.* // *Catal. Today*. 2017. V. 279. P. 2.
2. *Perret N., Cárdenas-Lizana F., Keane M.A.* // *Catal. Commun.* 2011. V. 16. P. 159.
3. *Bhanushali J.T., Kainthla I., Keri R.S. et al.* // *ChemistrySelect*. 2016. V. 1. P. 3839.
4. *Feng Y., Zeng A.* // *Catalysts*. 2020. V. 10. P. 623.
5. *Братус И.Н.* Химия душистых веществ. М.: Агропроимздат, 1992. 57 с.
6. *Wang X., Rinaldi R.* // *Energy Environ. Sci.* 2012. V. 5. P. 8244.
7. *Proto A., Cucciniello R., Genga A. et al.* // *Catal. Commun.* 2015. V. 68. P. 41.
8. *Li X., Zheng W., Pan H. et al.* // *J. Catal.* 2013. V. 300. P. 9.
9. *Kirichenko O.A., Graham G.W., Chun W. et al.* // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1998. V. 118. P. 411.
10. *Redina E.A., Vikanova K.V., Kapustin G.I. et al.* // *European J. Org. Chem.* 2019. V. 26. P. 4159.
11. *Vikanova K., Redina E., Kapustin G. et al.* // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. P. 13980.
12. *Ozawa M., Misaki M., Iwakawa M. et al.* // *Catal. Today*. 2019. V. 332. P. 251.
13. *Belskaya O.B., Mironenko R.M., Likhobov V.A.* // *Theor. Exp. Chem.* 2013. V. 48. P. 381.