

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 541.124

СЕЛЕКТИВНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ПИРИДИНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ
НА БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

© 2022 г. А. Л. Кустов^{a,b,*}, С. Ф. Дунаев^b, Т. Салми^c

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

^b Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119992 Москва, Россия

^c Университет Або Академи, Турку, Финляндия

*e-mail: kyst@list.ru

Поступила в редакцию 15.12.2021 г.

После доработки 25.12.2021 г.

Принята к публикации 04.03.2022 г.

Исследованы каталитические свойства биметаллических наночастиц на основе палладия и неблагородного металла — серебра или меди — в селективном гидрировании пиридина и его производных с образованием пиперидина и его производных. Установлено, что эффект увеличения активности биметаллических наночастиц связан с малым размером частиц (2–3 нм) по сравнению с монометаллическим палладиевым катализатором; конверсия пиридина достигает 99% при селективности по пиперидину 99% в мягких условиях (60°C, давление H₂ 70 атм).

DOI: 10.31857/S0044453722100132

Разработка эффективных каталитических систем для переработки сырья, содержащего азотистые гетероциклические соединения, в частности, катализаторов и способа переработки пиридина и его производных в ценные продукты — гидрированные гетероциклические соединения имеет важное практическое значение [1–4]. Пиперидин как продукт гидрирования пиридина и его производные востребованы в производстве лекарств и других ценных продуктов, а также в последнее время — в качестве соединений для получения ионных жидкостей и материалов для хранения водорода [5–8]. Пиридин и его производные — доступные соединения, получаемые при переработке каменного угля и нефтепродуктов, например, циклизацией ацетиленовых соединений в присутствии аммиака.

Катализаторами гидрирования ненасыщенных соединений служат благородные металлы, нанесенные на носители с развитой удельной поверхностью [9–29]. Для гидрирования пиридина и его производных используют гомогенные катализаторы и металлокомплексы на основе благородных металлов, однако, их существенный недостаток — трудность отделения от реакционной среды (продукта) и невозможность повторного использования. Известен способ гидрирования пиридина и его производных с использованием катализаторов, содержащих наночастицы кобальта, это единственный пример использования неблагородных металлов в каталитическом гид-

рировании пиридина и его производных [30]. Недостаток указанного способа — недостаточно высокая стабильность катализатора, который теряет свою активность в нескольких последовательных циклах вследствие спекания и укрупнения наночастиц кобальта.

Гетерогенно-каталитическое гидрирование пиридина и его производных преимущественно проводится с использованием катализаторов на основе благородных металлов [31]. Например, в работе [32] описаны катализаторы на основе рутения (2.5 мас. %) на мезопористом углеродном носителе, допированном азотом, которые исследованы в гидрировании хинолина при 40°C и 10 атм H₂. Частота оборотов для этого катализатора (ТОФ) составила 71.0 ч⁻¹. Rh- и Ru-катализаторы показали высокую активность лишь при содержании благородного металла не ниже 10 мас. % [33].

Большое число различных моно-, би- и триметаллических катализаторов (более 70 систем) на оксидных носителях были испытаны в гидрировании пиридина и хинолина [34].

Наночастицы родия размером ~1.5 нм, нанесенные на оксид алюминия, также активны в гидрировании пиридина [35]. Pd/C-, Pt/C- и Rh/C-катализаторы с высоким содержанием металлов были изучены в гидрировании пиридинов водородом, выделяющимся через мембрану при in-situ электролизе воды (30–80 атм, 60–80°C) [36, 37]. Однако, производительность системы была очень низкой, поскольку скорость гидрирования опре-

Таблица 1. Результаты испытаний катализаторов в реакции гидрирования пиридина в присутствии катализаторов, представляющих собой наночастицы Pd, Pd–Ag и Pd–Cu, нанесенные на оксид алюминия (60°C, давление H₂ 70 атм)

Катализатор	Конверсия пиридина, %	Селективность по пиперидину, %
1%Pd/Al ₂ O ₃ (образец сравнения)	85	87
0.5%Pd–1%Ag/Al ₂ O ₃	99	99
0.5%Pd–1%Cu/Al ₂ O ₃	97	99

делялась скоростью доставки водорода к катализатору, который был размещен на поверхности картриджа. Наиболее эффективен способ гидрирования пиридинов с использованием палладиевых катализаторов на углеродных носителях, свойства которых изучены в гидрировании арилпиридинов различного строения [38]. Максимальная селективность по фенилпиперидину в гидрировании фенилпиридина составила 96% при конверсии последнего 87%.

Следует отметить, что большинство известных катализаторов гидрирования ненасыщенных соединений, в том числе перечисленные выше катализаторы, легко отравляются соединениями азота [39] и очень дороги, поскольку содержат значительные количества дорогостоящих металлов (от 2 до 10 мас. %).

Известно, что использование гибридных или композитных материалов дает эффект синергизма [40–49]. Эффекты синергизма наблюдаются в том числе для биметаллических систем, что позволяет в ряде случаев достичь лучшей дисперсности активного металла и улучшить активность в каталитических процессах. Так, применение биметаллических катализаторов, содержащих наночастицы палладия и второго металла (медь, серебро), нанесенные на оксид алюминия, позволяет проводить процесс более эффективно.

Цель настоящей работы – создание эффективного катализатора для гидрирования пиридина и его производных, позволяющего повысить селективность процесса при сохранении высокой конверсии гетероциклического соединения, а также удешевить проведение процесса за счет снижения стоимости каталитической системы и повысить стабильность катализатора в последовательных циклах гидрирования пиридина и его производных.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления катализаторов использовали γ -оксид алюминия с удельной поверхностью 180 м²/г (Рязанский НПЗ). Медь или серебро

(1 мас. %) наносили на оксид алюминия, предварительно высушенный на воздухе при 100°C в течение 2 ч методом пропитки водным раствором нитрата меди или серебра с последующей сушкой при 100°C в течение 2 ч и прокаливанием при 300°C в течение 2 ч в токе воздуха и восстановления в токе водорода при 300°C в течение 2 ч. Палладий (0.5 мас. %) наносили методом осаждения с использованием PdCl₂ с последующей сушкой при 100°C в течение 2 ч и обработкой водородом при 200°C. Селективное гидрирование пиридина и его производных проводили в изотермическом режиме во встряхивающем реакторе при 60°C на катализаторах, содержащих наночастицы Pd (катализатор сравнения), Pd–Ag и Pd–Cu, нанесенных на оксид алюминия.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для достижения поставленной задачи предложен катализатор для гидрирования пиридина и его производных, содержащий биметаллические наночастицы палладия-меди или палладия-серебра со средним размером 2–3 нм на носителе – оксиде алюминия. Содержание палладия составляет 0.5 мас. %, т.е. в 2–10 раз ниже, чем в известных из литературы системах. Следует отметить, что в литературе и патентах отсутствуют примеры, иллюстрирующие применение биметаллических наночастиц, нанесенных на оксид алюминия, для гидрирования пиридина и его производных.

Синтезированные биметаллические катализаторы, нанесенные на оксид алюминия, характеризуются более высокой активностью в селективном гидрировании пиридина и его производных молекулярным водородом по сравнению с монометаллическим катализатором, нанесенным на оксид алюминия (табл. 1). Металлические частицы палладия ответственны за активацию пиридина и его производных и активацию водорода. Таким образом, частицы Pd–Cu и Pd–Ag проявляют синергетический эффект при селективном гидрировании пиридина и его производных.

Максимальная активность в жидкофазном гидрировании пиридина и его производных (60°C, давление H₂ 70 атм) наблюдалась для катализатора с размером нанесенных биметаллических наночастиц 2–3 нм. Эта взаимосвязь объяснена наличием низкокоординированных атомов палладия, которые служат активными центрами для активации водорода и адсорбции гетероциклического соединения. Более высокая активность катализаторов, модифицированных серебром и медью, объясняется также более высокой дисперсностью и малым размером частиц палладия, что подтверждается данными рентгенофазового анализа и электронной микроскопии: размеры частиц 2–3 нм для модифицированных ката-

Таблица 2. Результаты испытаний катализаторов в реакции гидрирования гетероциклических соединений в присутствии катализаторов, представляющих собой наночастицы Pd–Ag, нанесенные на оксид алюминия (60°C, давление H₂ 70 атм)

Гетероциклическое соединение	Конверсия гетероциклического соединения, %	Селективность по полностью гидрированному соединению, %
2-Гидроксиэтилпиридин	98	97
2,4-Лутидин	99	99
2-Метилхинолин	99	99
1-Пирролидиноциклопентен-2	98	98
n-Изопропилиндол	97	96
Индол	99	99

лизаторов и 5–10 нм для немодифицированных катализаторов.

Было исследовано гидрирование других гетероциклических соединений, в том числе 2-гидроксиэтилпиридина, 2,4-лутидина, 2-метилхинолина, 1-пирролидиноциклопентена-2, n-изопропилиндола и индола на катализаторе 0,5%Pd–1%Ag/Al₂O₃. Полученные данные, представленные в табл. 2, также продемонстрировали высокую эффективность биметаллического катализатора, сравнимую с его активностью в гидрировании пиридина (табл. 1).

Таким образом, разработан эффективный катализатор для селективного гидрирования пиридина и его производных на основе биметаллических наночастиц палладия, нанесенных на оксид алюминия, содержащий предварительно сформированные наночастицы меди или серебра на носителе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (грант 075-15-2021-978).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Beletskaya I.P., Kustov L.M.* // Russ. Chem. Rev. 2010. V. 79 (6). P. 441.
2. *Zeolites and Zeolite-like Materials*, Ed. by *B.F. Sels, L.M. Kustov*. Elsevier, 2016. P. 1–459.
3. *Kustov L.M., Beletskaya I.P.* // Ross. Khim. Zhurnal (Zhurnal Rossijskogo Khimicheskogo Obshchestva Im. D.I. Mendeleeva). 2004. V. 48 (6). P. 3.
4. *Shesterkina A.A., Kustov L.M., Strelakova A.A. et al.* // Catal. Sci. Technol. 2020. V. 10 (10). P. 3160.
5. *Chernikova E.A., Glukhov L.M., Krasovskiy V.G. et al.* // Russ. Chem. Rev. 2015. V. 84 (8). P. 875.
6. *Kalenchuk A.N., Bogdan V.I., Dunaev S.F. et al.* // Fuel Proc. Technol. 2018. V. 169. P. 94.
7. *Sung J.S., Choo K.Y., Kim T.H. et al.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2008. V. 33 (11). P. 2721.
8. *Kalenchuk A., Bogdan V., Dunaev S. et al.* // Fuel. 2020. V. 280. P. 118625.
9. *Kucherov A.V., Kramareva N.V., Finashina E.D. et al.* // J. Molec. Catal. A: Chemical. 2003. V. 198 (1–2). P. 377.
10. *Tarasov A.L., Isaeva V.I., Tkachenko O.P. et al.* // Fuel Proc. Technol. 2018. V. 176. P. 101.
11. *Tursunov O., Kustov L., Tilyabaev Z.* // J. Petroleum Sci. Eng. 2019. V. 180. P. 773.
12. *Redina E.A., Vikanova K.V., Kapustin G.I. et al.* // Eur. J. Org. Chem. 2019. V. 2019 (26). P. 4159.
13. *Tkachenko O.P., Kustov L.M., Nikolaev S.A. et al.* // Topics Catal. 2009. V. 52 (4). P. 344.
14. *Redina E., Greish A., Novikov R. et al.* // Appl. Catal. A: General. 2015. V. 491. P. 170.
15. *Bykov A., Matveeva V., Sulman M. et al.* // Catal. Today. 2009. V. 140 (1–2). P. 64.
16. *Shesterkina A.A., Kirichenko O.A., Kozlova L.M. et al.* // Mendeleev Commun. 2016. V. 26(3). P. 228.
17. *Redina E.A., Kirichenko O.A., Greish A.A. et al.* // Catal. Today. 2015. V. 246. P. 216.
18. *Isaeva V.I., Tkachenko O.P., Afonina E.V. et al.* // Micropor. Mesopor. Mater. 2013. V. 166. P. 167.
19. *Isaeva V.I., Eliseev O.L., Kazantsev R.V. et al.* // Dalton Trans. 2016. V. 45 (30). P. 12006.
20. *Sulman E.M., Matveeva V.G., Doluda V.Yu. et al.* // Appl. Catal. B: Environmental. 2010. V. 94 (1–2). P. 200.
21. *Tursunov O., Kustov L., and Kustov A.* // Oil and Gas Sci. Technol. 2017. V. 72 (5). P. 30.
22. *Tursunov O., Kustov L., and Tilyabaev Z.* // J. Taiwan Inst. Chem. Engineers. 2017. V. 78. P. 416.
23. *Kirilin A.V., Hasse B., Tokarev A.V. et al.* // Catal. Sci. Technol. 2014. V. 4 (2). P. 387.
24. *Tokarev A.V., Murzina E.V., Mikkola J.-P. et al.* // Chem. Eng. J. 2007. V. 134 (1–3). P. 153.
25. *Isaeva V.I., Barkova M.I., Kustov L.M. et al.* // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3 (14). P. 7469.
26. *Sulman E., Doluda V., Dzwigaj S. et al.* // J. Molec. Catal. A: Chemical. 2007. V. 278 (1–2). P. 112.
27. *Kustov L.M., Sachtler W.M.H.* // J. Molec. Catal. 1992. V. 71 (2). P. 233.
28. *Redina E.A., Greish A.A., Mishin I.V. et al.* // Catal. Today. 2015. V. 241. P. 246.
29. *Tkachenko O.P., Stakheev A.Yu., Kustov L.M. et al.* // Catal. Lett. 2006. V. 112 (3–4). P. 155.
30. *Chen F., Li W., Sahoo B. et al.* // Angew. Chemie Int. Ed. 2018. V. 57 (44). P. 14488.
31. *Kokane R., Corre Y., Kemnitz E. et al.* // New J. Chem. 2021. V. 45. P. 19572.
32. *Yu X., Nie R., Zhang H. et al.* // Micropor. Mesopor. Mater. 2018. V. 256. P. 10.
33. *Hattori T., Ida T., Tsubone A. et al.* // Eur. J. Org. Chem. 2015. V. 2015 (11). P. 2492.
34. *Beckers N.A., Huynh S., Zhang X. et al.* // ACS Catal. 2012. V. 2 (8). P. 1524.

35. *Buil M.L., Esteruelas M.A., Niembro S. et al.* // *Organometallics* 2010. V. 29 (19). P. 4375.
36. *Maegawa T., Akashi A., Yaguchi K. et al.* // *Chem. – A Eur. J.* 2009. V. 15 (28). P. 6953.
37. *Irfan M., Petricci E., Glasnov T.N. et al.* // *Eur. J. Org. Chem.* 2009. V. 9. P. 1327.
38. *Barwinski B., Migowski P., Gallou F. et al.* // *J. Flow Chem.* 2017. V. 7 (2). P. 41.
39. *Kirichenko O.A., Redina E.A., Davshan N.A. et al.* // *Appl. Catal. B: Environmental.* 2013. V. 134–135. P. 123.
40. *Kustov L.M.* // *Russ. J. Phys. Chem A* 2015. V. 89 (11). P. 2006.
41. *Mamonov N.A., Fadeeva E.V., Grigoriev D.A. et al.* // *Russ. Chem. Rev.* 2013. V. 82 (6). P. 567.
42. *Kustov A.L., Tkachenko O.P., Kustov L.M. et al.* // *Environment Int.* 2011. V. 37(6). P. 1053.
43. *Mikhailov M.N., Kustov L.M., and Kazansky V.B.* // *Catal. Lett.* 2008. V. 120 (1–2). P. 8.
44. *Ivanov A.V., Koklin A.E., Uvarova E.B. et al.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2003. V. 5 (20). P. 4718–4723.
45. *Kumar N., Masloboischikova O.V., Kustov L.M. et al.* // *Ultrasonics Sonochem.* 2007. V. 14 (2). P. 122.
46. *Ivanov A.V., Kustov L.M.* // *Russ. Khim. Zhurnal (Zhurnal Rossijskogo Khimicheskogo Obshchestva Im. D.I. Mendeleeva).* 2000. V. 44 (2). P. 21.
47. *Vorob'eva M.P., Greish A.A., Ivanov A.V. et al.* // *Appl. Catal. A: General.* 2000. V. 199 (2). P. 257.
48. *Khodakov A.Yu., Kustov L.M., Kazansky V.B. et al.* // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.,* 1993. V. 89 (9). P. 1393.
49. *Kanazirev V., Dimitrova R., Price G.L. et al.* // *J. Molec. Catal.* 1991. V. 70 (1). P. 111.