

# ГИДРИРОВАНИЕ 3-МЕТИЛ-3-БУТЕН-1-ИЛ АЦЕТАТА ДО СПИРТОВ В ПРИСУТСТВИИ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ Cu–Pt КАТАЛИЗАТОРОВ

© 2022 г. А. А. Стрекалова<sup>a, b, \*</sup>, А. А. Шестеркина<sup>a, b</sup>, Е. В. Шувалова<sup>a</sup>, С. R. D. Correia<sup>c</sup>,  
Boqing Xu<sup>d</sup>, Xuezhong Duan<sup>e</sup>, Yanhui Yang<sup>f</sup>, Л. М. Кустов<sup>a, b, g</sup>

<sup>a</sup> ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»,  
Россия, 119049 Москва, Ленинский просп., 4

<sup>b</sup> ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Россия, 119991 Москва, Ленинский просп., 47

<sup>c</sup> Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 13083-970 Brazil

<sup>d</sup> Tsinghua University, China, 100084 Beijing

<sup>e</sup> East China University of Science and Technology, China, 200237 Shanghai

<sup>f</sup> School of Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, China, 210094 Nanjing

<sup>g</sup> ФГБОУ ВО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова», химический факультет,  
Россия, 119991 Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3

\*e-mail: [anna.strelkova1994@mail.ru](mailto:anna.strelkova1994@mail.ru)

Поступила в редакцию 08.12.2021 г.

После доработки 24.12.2021 г.

Принята к публикации 26.12.2021 г.

Впервые осуществлен каталитический синтез изопренола гидрированием сложного эфира на гетерогенных биметаллических Cu–Pt катализаторах. Наиболее высокая селективность по изопренолу (76%) была получена на катализаторе 5%Cu–1%Pt/SiO<sub>2</sub> при полной конверсии исходного эфира за 6 ч проведения реакции.

**Ключевые слова:** биметаллические Cu–Pt катализаторы, гидрирование, 3-метил-3-бутен-1-ил ацетат, изопренол

**DOI:** 10.31857/S0514749222050123, **EDN:** CVCGAP

## ВВЕДЕНИЕ

Гидрирование эфиров карбоновых кислот до соответствующих спиртов относится к одним из наиболее важных типов реакций в тонкой органической химии и нефтехимии. В частности, изопренол и спирты аналогичного строения применяются в качестве альтернативного биотоплива, поскольку их можно производить из возобновляемого сырья [1], а также используются в качестве промежуточных продуктов для синтеза фармацевтических препаратов [2].

В химической промышленности изопренол синтезируют по реакции между изобутоном (2-метилпропен) и формальдегидом [2]. Другой спо-

соб получения изопренола и аналогичных спиртов основан на восстановлении соответствующих сложных эфиров либо в присутствии стехиометрических восстановителей, таких как сложные гидриды и борогидриды Na и Li, которые небезопасны и их использование приводит к большому количеству отходов [3], либо в присутствии токсичных катализаторов на основе хромита Cu и Zn (катализаторы Адкинса). Процессы протекают в жестких условиях при температурах в диапазоне 200–300°C и давлении H<sub>2</sub> 140–300 бар [4]. Несмотря на высокую активность этих катализаторов, для улучшения процесса с точки зрения экономической эффективности и воздействия на окружающую среду необходима разработка но-

вых каталитических систем, активных в гидрировании в мягких условиях и характеризующихся значительно улучшенными параметрами процесса, такими как производительность катализатора.

Гетерогенные катализаторы для гидрирования эфиров представлены как благородными (Rh, Pd, Ru) [5, 6], так и неблагородными металлами, в частности Cu [7, 8]. Катализаторы на основе благородных металлов, Co и Ni демонстрируют более высокую гидрирующую активность и устойчивость к спеканию активного металла. Однако они одновременно проявляют очень высокую реакционную способность к декарбонилированию/декарбоксилированию и гидрогенолизу связей C–C, что резко снижает выход целевых спиртов [9]. На основании литературных данных можно отметить, что возрастающее количество работ по каталитическому гидрированию сложных эфиров посвящено оптимизации медьсодержащих катализаторов путем варьирования методов синтеза катализаторов, прекурсоров меди, используемого типа носителя (применяется широкий спектр носителей, таких как SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub>), а также состава образцов [8, 10], что связано с поиском высокоэффективных и селективных катализаторов, не содержащих благородных металлов, для превращения эфиров. Катализаторы, содержащие в своем составе Cu (до 40 масс %) очень активны в реакциях гидрирования, однако такие системы быстро дезактивируются в высокотемпературном процессе за счет спекания частиц меди [11]. В связи с этим необходимо разработать катализаторы с

высокой селективностью, работающие при невысоких температурах и давлениях.

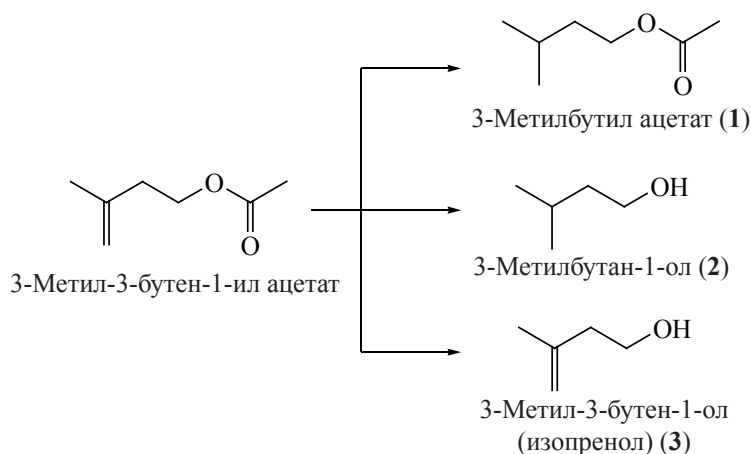
Целью настоящей работы является исследование влияния добавок платины на каталитические свойства медьсодержащих катализаторов в реакции гидрирования 3-метил-3-бутен-1-ил ацетата с целью получения ценного продукта – изопренола.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Продуктами реакции гидрирования 3-метил-3-бутен-1-ил ацетат согласно схеме 1 являются 3-метилбутил ацетат (**1**), 3-метилбутан-1-ол (**2**), 3-метил-3-бутен-1-ол (изопренол) (**3**), а также продукт этерификации метилацетат (МА).

Все синтезированные моно- и биметаллические медь-платиновые образцы каталитически активны в гидрировании 3-метил-3-бутен-1-ил ацетата в сравнительно мягких условиях реакции. Каталитические тесты показали, что монометаллический 5%Cu/SiO<sub>2</sub> катализатор более активен, чем монометаллические 1%Pt/SiO<sub>2</sub> и 5%Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, за 6 ч проведения процесса была получена полная конверсия 3-метил-3-бутен-1-ил ацетата (рис. 1). Однако селективность по целевому продукту – изопренолу – составила всего 65% (рис. 2). В свою очередь, модифицирование монометаллического медного катализатора небольшими добавками платины (катализатор 5%Cu–1%Pt/SiO<sub>2</sub>) приводит к повышению селективности в образовании изопренола до 76% при близких значениях конверсии. В присутствии монометаллического 1%Pt/SiO<sub>2</sub> катализатора с высокой селективностью был

Схема 1. Продукты реакции гидрирования 3-метил-3-бутен-1-ил ацетата



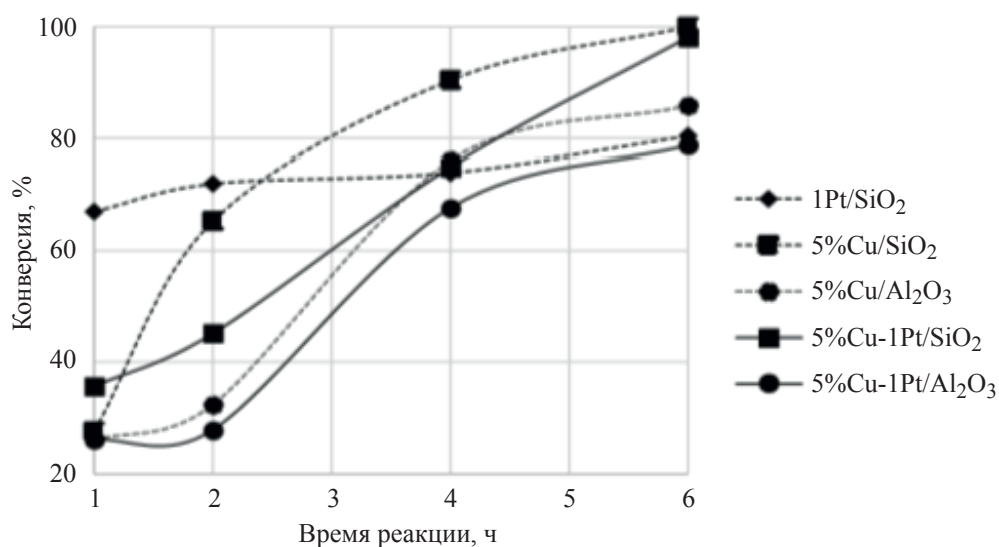


Рис. 1. Зависимость конверсии 3-метил-3-бутен-1-ил ацетата от времени реакции

получен продукт **1** полного гидрирования эфира. Катализаторы, нанесенные на  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, как монометаллический, так и биметаллический, оказались менее активными в реакции гидрирования 3-метил-3-бутен-1-ил ацетата и менее селективными по отношению к целевому продукту – изопрену. Стоит отметить, что на биметаллическом катализаторе 5%Cu–1%Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> преимущественно образовывались побочные продукты полного гидрирования эфира – **1**, (МА), **2**.

Электронное состояние металлов в катализаторах исследовали методом ИК-спектроскопии

диффузного рассеяния с использованием адсорбированного СО в качестве зонда на спектрометре NICOLET «Protégé» 460. В соответствии с данными ИК-СО, платина в монометаллическом 1%Pt/SiO<sub>2</sub> катализаторе находилась полностью в восстановленном состоянии, о чем свидетельствует наличие полосы при 2088 см<sup>-1</sup>. В ИК-СО спектре восстановленного биметаллического 5%Cu–1%Pt/SiO<sub>2</sub> катализатора наблюдались полосы при 2130 и 2081 см<sup>-1</sup>, которые соответствуют карбонильным комплексам Cu<sup>+</sup> и Pt<sup>0</sup>, соответственно.

Методом просвечивающей электронной микроскопии было обнаружено, что средний размер

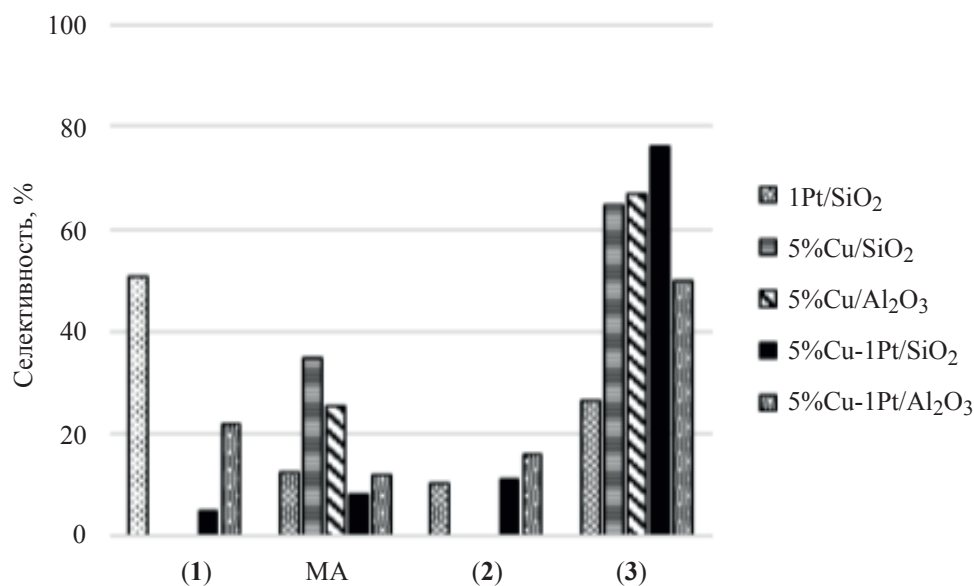


Рис. 2. Селективность по продуктам в конверсии 3-метил-3-бутен-1-ил ацетата за 6 ч проведения реакции

наночастиц в биметаллическом 5%Cu–1%Pt/SiO<sub>2</sub> катализаторе составлял 5 нм.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез биметаллических 5%Cu–1%Pt катализаторов, нанесенных на различные носители SiO<sub>2</sub> – КСКГ ( $S_{уд} = 108 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ ,  $V_{пор} = 1.05 \text{ см}^3 \text{ г}^{-1}$ ,  $D_{пор} = 26 \text{ нм}$ ) и  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $S_{уд} = 240 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ ,  $V_{мезопоры} = 1.4 \text{ см}^3 \text{ г}^{-1}$ ,  $V_{микрпоры} = 0.005 \text{ см}^3 \text{ г}^{-1}$ ) осуществляли методом последовательной пропитки на внешнюю поверхность носителя из раствора прекурсора меди [Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], а затем водным раствором прекурсора платины (H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>) с промежуточной сушкой медьсодержащего образца. После нанесения прекурсоров образцы сушили при 80°C в течение 12 ч, а затем прокаливали в атмосфере воздуха при температуре 300°C в течение 3 ч. Прокаленные катализаторы восстанавливали в токе H<sub>2</sub> при 400°C в течение 2 ч. Для сравнения каталитических свойств были также синтезированы монометаллические катализаторы Pt/SiO<sub>2</sub>, Cu/SiO<sub>2</sub> и Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по аналогичным методикам.

Исследование каталитической активности синтезированных катализаторов в реакции селективного гидрирования 3-метил-3-бутен-1-ил ацетата проводили в автоклаве с возможностью отбора проб при исходном давлении водорода 2 МПа при температуре 170°C в среде растворителя – метанола. Время проведения реакции составляло 6 ч.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированные биметаллические 5%Cu–1%Pt/SiO<sub>2</sub> системы превосходят монометаллические катализаторы 5%Cu/SiO<sub>2</sub>, 1%Pt/SiO<sub>2</sub> и 5%Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по каталитической активности в реакции селективного гидрирования 3-метил-3-бутен-1-ил ацетата с образованием изопренола 76%.

### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования, проект 075-15-2021-978.

### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Стрекалова Анна Алексеевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6095-0660>

Шестеркина Анастасия Алексеевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9961-7515>

Carlos Roque Duarte Correia, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5564-6675>

Кустов Леонид Модестович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2312-3583>

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sarathy S.M., Oßwald P., Hansen N., Kohse-Höinghaus K. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2014**, *44*, 40–102. doi 10.1016/j.pecs.2014.04.003
2. Pandey S., Phulara S.Ch., Jha A., Chauhan P.S., Gupta Pr., Shukla V. *Int. J. Food Sci. Nutr.* **2019**, *70*, 595–602. doi 10.1080/09637486.2018.1554031
3. Smith A.M., Whyman R. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 477–510. doi 10.1021/cr400609m
4. Adkins H., Connor R. *J. Am. Chem. Soc.* **1931**, *53*, 1091–1095. doi 10.1021/ja01354a041
5. Miyake T., Makino T., Taniguchi Sh., Watanuki H., Tomohiro N., Shimizu Sh., Kojima Y., Sano M. *Appl. Catal. A-Gen.* **2009**, *364*, 108–112. doi 10.1016/j.apcata.2009.05.036
6. Nemanashi M., Noh J.-H., Meijboom R. *Appl. Catal. A-Gen.* **2018**, *550*, 77–89. doi 10.1016/j.apcata.2017.10.015
7. Huang X., Ma M., Miao Sh., Zheng Y., Chen M., Shen W. *Appl. Catal. A-Gen.* **2017**, *531*, 79–88. doi 10.1016/j.apcata.2016.12.006
8. Ye Ch.-L., Guo C.-L., Zhang J.-L. *Fuel Proc. Technol.* **2016**, *143*, 219–224. doi 10.1016/j.fuproc.2015.12.003
9. Strekalova A.A., Shesterkina A.A., Kustov L.M. *Catal. Sci. Technol.* **2021**, *22*, 7229–7238. doi 10.1039/D1CY01603B
10. Hu Q., Yang L., Fan G., Li F. *J. Catal.* **2016**, *340*, 184–195. doi 10.1016/j.jcat.2016.05.008
11. Huang Zh., Liu H., Cui F., Zuo J., Chen J., Xia Ch. *Catal. Today.* **2014**, *234*, 223–232. doi 10.1016/j.cattod.2014.02.037

## Hydrogenation of 3-Methyl-3-buten-1-yl Acetate to Alcohols in the Presence of Bimetallic Cu–Pt Catalysts

A. A. Strelkova<sup>a, b, \*</sup>, A. A. Shesterkina<sup>a, b</sup>, E. V. Shuvalova<sup>a</sup>, C. R. D. Correia<sup>c</sup>,  
Boqing Xu<sup>d</sup>, Xuezhi Duan<sup>e</sup>, Yanhui Yang<sup>f</sup>, and L. M. Kustov<sup>a, b, g</sup>

<sup>a</sup> National University of Science and Technology MISiS, Leninsky prosp., 4, Moscow, 119991 Russia

<sup>b</sup> N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Leninsky prosp., 47, Moscow, 119991 Russia

<sup>c</sup> Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 13083-970 Brazil

<sup>d</sup> Tsinghua University, China, 100084 Beijing

<sup>e</sup> East China University of Science and Technology, China, 200237 Shanghai

<sup>f</sup> School of Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, China, 210094 Nanjing

<sup>g</sup> Chemistry Department of Moscow State University, Leninskie Goryb 1/3, Moscow, 119992 Russia

\*e-mail: [anna.strelkova1994@mail.ru](mailto:anna.strelkova1994@mail.ru)

Received December 8, 2021; revised December 24, 2021; accepted December 26, 2021

The catalytic synthesis of isoprenol by hydrogenation of 3-methyl-3-buten-1-yl acetate on heterogeneous bimetallic Cu–Pt catalysts was carried out for the first time. The best selectivity of isoprenol 76% was obtained on the catalyst 5%Cu–1%Pt/SiO<sub>2</sub> at the full ester conversion in 6 h of the reaction.

**Keywords:** copper-platinum bimetallic catalyst, hydrogenation, 3-methyl-3-buten-1-yl acetate, isoprenol