

Научная статья
УДК 544.476.2:544.723.2
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.052

СЕЛЕКТИВНОЕ ЖИДКОФАЗНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ КАРВОНА ДО КАРВЕОЛА НА Pd/Al₂O₃

К. А. Никитин¹, Т. Ю. Осадчая², А. В. Афинеевский³, А. Ю. Меледин⁴, Н. В. Сальникова⁵, Е. П. Смирнов⁶

^{1–6}Ивановский государственный химико-технологический университет (ИГХТУ), Иваново, Россия

¹kirillnikitin09@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-0969-7057>

²osadchayaty@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0003-0280-0960>

³afineevskiy@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0001-6933-5130>

⁴meledin.artem14@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0001-6127-4775>

⁵nata_salnikova@list.ru, <http://orcid.org/0009-0007-4761-6952>

⁶smirnov12egor@mail.ru, <http://orcid.org/0009-0009-6911-8561>

Аннотация

Карвеол используется во многих различных отраслях промышленности, в некоторых из них в качестве ингредиента ароматизаторов или фармацевтических препаратов. Рассмотрены способ получения карвеола через гидрирование карвонов, а также различные величины загрузки катализатора, температура и природа растворителя. Определены оптимальные условия гидрирования карвонов в мягких условиях, в различных растворителях и при различных температурах. Найдены условия, в которых достигается полная конверсия карвонов и максимальная селективность катализаторов по карвеолу. Установлено, что селективное гидрирование карбонильной группы карвона является альтернативным путём, однако исследования ограничены низким выходом целевого соединения, поэтому актуальным оказывается изучение именно маршрута селективного восстановления карвона до карвеола.

Ключевые слова:

адсорбция, исследование поверхности, создание селективных каталитических систем, адсорбция водорода, катализаторы гидрирования, жидкофазное гидрирование, нанесённые катализаторы, каталитическая активность, селективность, нанесённые палладиевые катализаторы, карвон, карвакрол, карвоментон, карватанацетон, карвеол

Благодарности:

работа выполнена при поддержке федерального бюджета по теме государственного задания Ивановского химического химико-технологического университета № FZZW-2024-0004.

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ».

Финансирование:

государственное задание по теме НИР № FZZW-2024-0004.

Для цитирования:

Селективное жидкофазное восстановление карвона до карвеола на Pd/Al₂O₃ / К. А. Никитин [и др.] / Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 314–318. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.052.

Original article

SELECTIVE LIQUID PHASE REDUCTION OF CARVONE TO CARVEOL ON Pd/Al₂O₃

K. A. Nikitin¹, T. Yu. Osadchaya², A. V. Afineevskiy³, A. Yu. Meledin⁴,

N. V. Salnikova⁵, E. P. Smirnov⁶

^{1–6}Ivanovo State University and Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia

¹kirillnikitin09@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-0969-7057>

²osadchayaty@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0003-0280-0960>

³afineevskiy@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0001-6933-5130>

⁴meledin.artem14@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0001-6127-4775>

⁵nata_salnikova@list.ru, <http://orcid.org/0009-0007-4761-6952>

⁶smirnov12egor@mail.ru, <http://orcid.org/0009-0009-6911-8561>

Abstract

Carveol is used in many different industries, some as an ingredient in flavors or pharmaceuticals. A method for obtaining carveol through the hydrogenation of carvones is considered. Various catalyst loading values, temperatures, and the nature of the solvent are considered. The optimal conditions for the hydrogenation of carvones under mild conditions, in various solvents and at various temperatures were determined. Conditions have been found under which complete conversion of carvones is achieved, and the maximum selectivity of the catalysts for carveol is also achieved. It has been established that selective hydrogenation of the carbonyl group of carvone is an alternative route, however, research is limited by the low yield of the target compound, so it is relevant to study the route of selective reduction of carvone to carveol.

Keywords:

adsorption, surface research, creation of selective catalytic systems, hydrogen adsorption, hydrogenation catalysts, liquid-phase hydrogenation, supported catalysts, catalytic activity, selectivity, supported palladium catalysts, carvone, carvacrol, carvomenthone, carvatanacetone, carveol

Acknowledgements:

the article was supported by the federal budget on the topic of the state assignment of the Ivanovo State University and Chemistry and Technology No. FZZW-2024-0004.

The study was conducted using the resources of the Center for the Collective Use of Scientific Equipment of the IGHTU Federal State Budgetary Educational Institution.

Funding:

state assignment on the topic of research No. FZZW-2024-0004.

For citation:

Selective liquid phase reduction of carvone to carveol on Pd/Al₂O₃ / K. A. Nikitin [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 314–318. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.052.

Введение

Недавние исследования жидкофазного гидрирования полиненасыщенных субстратов, таких как карвон, цитраль, лимонен, на нанесённых катализаторах Pt, Pd, Ni, Rh подчеркивают важность изучения кинетики указанных реакций [1–5]. Основной проблемой гидрирования карвона является малая селективность по отношению к выбранным продуктам (карвотанацетон, дигидрокарвон, карвоментон, карвоментол, карвеол и т. д.). В настоящее время существует также проблема определения оптимальных условий гидрирования карвона в мягких условиях в различных растворителях, при разной температуре для достижения полного превращения карвона и для повышения селективности по продуктам. При рассмотрении термодинамики процесса можно сделать вывод, что изолированная связь $>C=C<$ должна быть наиболее лёгкой для гидрирования, далее следует сопряжённая связь $>C=C<$ и, наконец, связь $>C=O$ [6]. Палладий является известным каталитическим материалом с высокой распространённостью и относительно низкой стоимостью среди благородных металлов [7, 8]. Нанесённые и массивные палладиевые катализаторы проявляют более высокую электроактивность при гидрировании ненасыщенных углеводородов, чем катализаторы на основе Pt [6, 9, 10], благодаря чему селективно гидрируются экзогенные (изолированные) или эндоциклические (конъюгированные) связи [4]. Сравнение результатов гидрирования карвона на Pt, Pd и Ni в этаноле при температуре 283–323 К показало, что Pt и Pd более селективны в этой реакции в отношении последовательного гидрирования связей $C=C$, чем Ni-катализатор [11]. Основными продуктами являются карвотанацетон, карвоментон и карвакрол, обнаруженные в реакционной смеси на Pd-черни. Повышение температуры с 283 до 323 К [12] привело к увеличению количества карвакрола с 19 до 38 %. Скорость поглощения водорода при гидрировании изопропенильной группы практически постоянна, но скорость гидрирования связи $>C=O$ очень низкая, и для её восстановления требуется очень активный катализатор [12]. Изменение давления не оказывает значимого воздействия на механизм реакции гидрирования карвона. Основными факторами, влияющими на кинетику восстановления, по-видимому, являются загрузка катализатора, температура и природа растворителя. Авторы [1] связывают влияние растворителя с константой адсорбционного равновесия и объёмной концентрацией H₂. Так как TOF для Pd не зависит от растворителя [1], то и исследование реакции гидрирования карвона — это исследование переменных температур, давления и растворителей, которые могут влиять на конкретный вид реализации механизма реакции, то есть благоприятное гидрирование каждой функциональной группы.

Карвеол используется во многих различных отраслях промышленности, причём некоторые из них в качестве ингредиента в ароматизаторах или в фармацевтических препаратах. Карвеол также нашёл применение в шампунях, мыле, других косметических субстанциях и в некоторых чистящих и моющих средствах. Поскольку глобальное потребление карвеола составляет от 0,1 до 1 т/год, это показывает, что в составе повседневных продуктов его нет, он присутствует только в более дорогих и высококачественных продуктах [13].

Селективность процесса образования карвона в карвеол относительно низка для большинства обычных катализаторов, которые используются при взаимодействии с карвоном, при этом большинство из них даже не производит карвеол. В обычных используемых катализаторах в качестве основы катализатора используется $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ при температуре 313 К и атмосферном давлении, но это даёт очень низкий выход по карвеолу.

Селективное гидрирование карбонильной группы в карвоне представляет собой альтернативный путь, однако исследования ограничены низким выходом целевого соединения, в котором в основном задействованы катализаторы Pt.

В данной работе уделено внимание жидкофазному гидрированию карвона для повышения выхода карвеола. Целью данного исследования является максимальное увеличение производства карвеола из карвона с использованием катализатора $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, который является активным и селективным в процессах гидрирования при температуре и давлении окружающей среды, где впервые будут рассмотрены растворители с различной растворимостью водорода — этанол, метанол, гексан и толуол.

Экспериментальная часть

Было исследовано влияние растворителя в реакции жидкофазного гидрирования карвона, распространённого терпена (мировое производство — 90 т/год), полученного из биомассы, на $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в мягких условиях реакции ($273 \text{ K} \leq T \leq 323 \text{ K}$; $P = 1 \text{ атм}$).

Методы исследования катализатора включали атомно-абсорбционную спектроскопию, термопрограммированное восстановление, просвечивающую электронную микроскопию и хемосорбцию водорода. Характеристики катализатора представлены в таблице.

Характеристики катализатора $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Содержание Pd, мас. %	Площадь поверхности, $\text{м}^2/\text{г}$	Размер частиц, нм	Извлечение водорода, ммоль/ г_{Pd}	Количество десорбированного водорода, ммоль/ г_{Pd}
1	145	3,0	2,1	9,6

Результаты и обсуждение

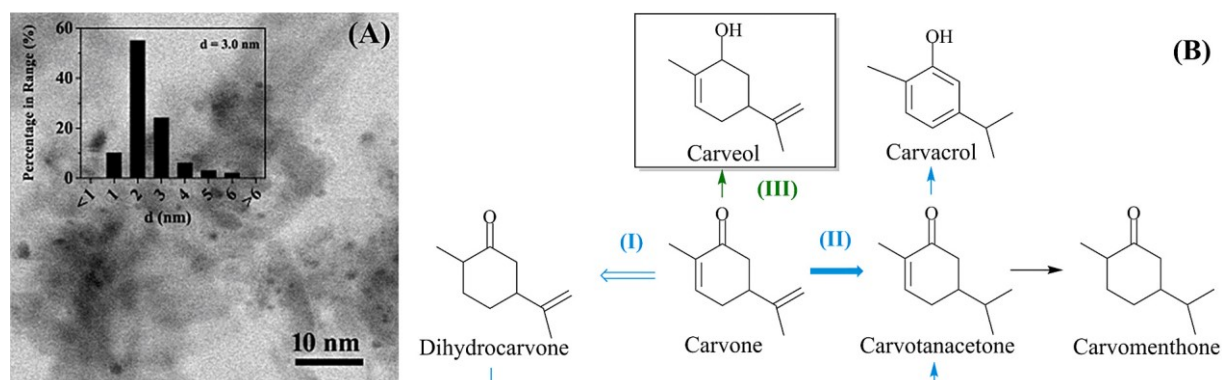


Рис. 1. Изображение ТЭМ с соответствующим распределением частиц $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (A); гидрирование карвона (B)

Кинетический контроль был чётко установлен экспериментальным изменением скорости перемешивания, размера частиц катализатора, отношения подачи катализатора/карвона и температуры. Исследование кинетики гидрирования карвона в разных растворителях при разном количестве катализатора показало, что в среде этанола образование карвеола не происходит, однако при более высоких температурах повышается образование карвакрола (пути (I–II), рис. 1 (B)). Изменение полярности растворителя влияет на распределение продукта с образованием карвеола (путь (III), рис. 1 (B)) в толуоле и гексане.

Заключение

Достигнутые скорости образования карвеола (до 7 моль карвеола/(г_{Pd}·ч)) на Pd/Al₂O₃ в толуоле и гексане превышают (в 900 раз) значения, указанные в литературе для платины [14, 15]. Кинетические кривые представлены на рис. 2а. Карвеол не образуется в этаноле и метаноле вне зависимости от температуры. Образование карвакрола происходит в среде этанола при более высоких температурах. Изменение полярности растворителя влияет на распределение продукта с образованием карвеола в толуоле и гексане.

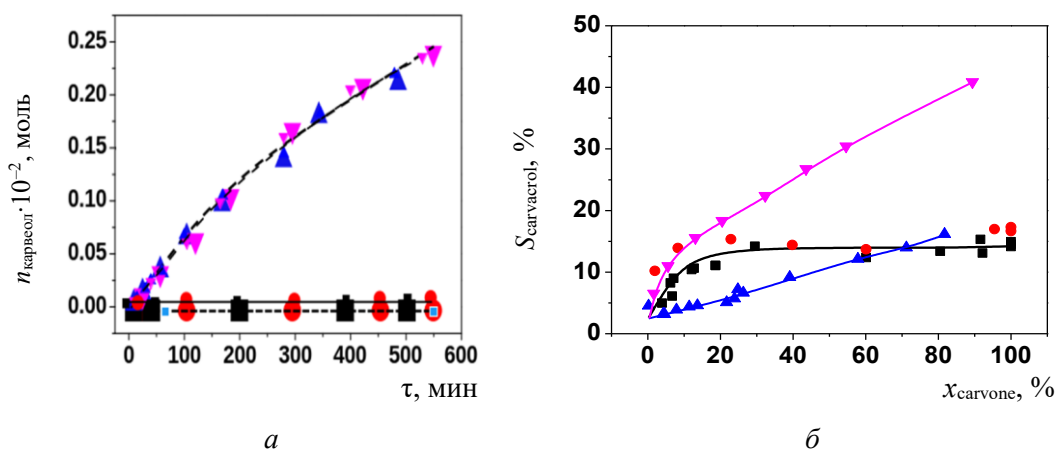


Рис. 2. Кинетические кривые (а) количества образованного карвеола ($n \cdot 10^{-2}$, моль) и зависимости селективности по карвакролу от степени превращения карвона (б) в исследованных растворителях.

■ EtOH, ● MeOH, ▲ гексан, ▼ толуол

С повышением температуры возрастает селективность по карвакролу (рис. 2б). Каталитическая активность коррелирует с критическими характеристиками катализатора.

Список источников

1. Singh U. K., Vannice M. A. // Applied Catalysis A: General. 2001. Vol. 213. P. 1.
2. Catalysis Today / S. R. Miguel de [et al.]. 2001. Vol. 66. P. 289.
3. Vilella I. M., de Miguel S. R., Scelza O. A. // J. Molecular Catalysis A: Chemical. 2008. Vol. 284. P. 161.
4. Studies in Surface Science and Catalysis / G. Del Angel [et al.]. 1993. Vol. 78. P. 171.
5. J. Catalysis / C. Milone [et al.]. 2005. Vol. 236. P. 80.
6. Science / H. Liu [et al.]. 2009. Vol. 326. P. 1250.
7. J. Organic Chemistry / M. J. Schultz [et al.]. 2005. Vol. 70. P. 3343.
8. Chekin F., Bagheri S., Abd Hamid S. B. J. // Chinese Chemical Society. 2014. Vol. 61. P. 631.
9. J. Materials Chemistry A / Y. She [et al.]. 2014. Vol. 2. P. 3894.
10. J. Materials Chemistry A / H. Li [et al.]. 2014. Vol. 2. P. 3461.
11. Rus. J. General Chemistry / A. V. Afineevskii [et al.]. 2021. Vol. 91, No. 3. P. 401–408.
12. Klabunovskii E. I., Godunova L. F., Maslova L. K. // Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science. 1972. Vol. 21. P. 1020–1024.

13. Bhatia S., McGinty D., Letizia C. Food and Chemical Toxicology. 2008. P. 85–87.
14. Atta-ur-Rahman. Bioactive Natural Products from Enantiomeric Carvones. Chapter 7. 2013. P. 233–267.
15. Morica C., Tumino G., Vakeria T. Chapter 35. Essential Oils in Food Preservation, Flavor and Safety. 2016. P. 309–316.

References

1. Singh U. K., Vannice M. A. Applied Catalysis A: General, 2001, Vol. 213, pp. 1.
2. de Miguel S. R., Román-Martínez M. C., Cazorla-Amorós D., Jablonski E. L., Scelza O. A. Catalysis Today, 2001, Vol. 66, pp. 289.
3. Vilella I. M. J., de Miguel S. R., Scelza O. A. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2008, Vol. 284, pp. 161.
4. Del Angel G., Melendrez R., Bertin V., Dominguez J. M., Marecot P., Barbier J. Studies in Surface Science and Catalysis, 1993, Vol. 78, pp. 171.
5. Milone C., Ingoglia R., Schipilliti L., Crisafulli C., Neri G., Galvagno S. Journal of Catalysis, 2005, Vol. 236, pp. 80.
6. Liu H., Jiang T., Han B., Liang S., Zhou Y. Science. 2009, Vol. 326, pp. 1250.
7. Schultz M. J., Hamilton S. S., Jensen D. R., Sigman M. S. The Journal of Organic Chemistry, 2005, Vol. 70, pp. 3343.
8. Chekin F., Bagheri S., Abd Hamid S. B. Journal of the Chinese Chemical Society, 2014, Vol. 61, pp. 631.
9. She Y., Lu Z., Fan W., Jewell S., Leung M. K. H. Journal of Materials Chemistry A, 2014, Vol. 2, pp. 3894.
10. Li H., Gan S., Han D., Ma W., Cai B., Zhang W., Zhang Q., Niu L. Journal of Materials Chemistry A, 2014, Vol. 2, pp. 3461.
11. Afineevskii A., Prozorov D., Nikitin K. A., Osadchaya T. Yu., Meledin A. Yu. Russian Journal of General Chemistry, 2021, Vol. 91, No. 3, pp. 401–408.
12. Klabunovskii E. I., Godunova L. F., Maslova L. K. Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science, 1972, Vol. 21, pp. 1020–1024.
13. Bhatia S., McGinty D., Letizia C. Food and Chemical Toxicology, 2008, pp. 85–87.
14. Atta-ur-Rahman. Bioactive Natural Products from Enantiomeric Carvones. 2013, Chapter 7, pp. 233–267.
15. Morica C., Tumino G., Vakeria T. Chapter 35. Essential Oils in Food Preservation, Flavor and Safety. Academic Press, 2016, pp. 309–316.

Информация об авторах

Кирилл Андреевич Никитин — младший научный сотрудник;

Татьяна Юрьевна Осадчая — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;

Андрей Владимирович Афинеевский — кандидат химических наук, старший научный сотрудник;

Артем Юрьевич Меледин — младший научный сотрудник;

Наталья Владимировна Сальникова — магистрант;

Егор Павлович Смирнов — младший научный сотрудник.

Information about the authors

Kirill A. Nikitin — Junior Researcher;

Tatiana Yu. Osadchaya — PhD (Engineering), Senior Researcher;

Andrei V. Afineevskii — PhD (Chemistry), Senior Researcher;

Artem Yu. Meledin — Junior Researcher;

Nataya V. Salnikova — Master's Degree Student;

Egor P. Smirnov — Junior Researcher.

Статья поступила в редакцию 08.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.
The article was submitted 08.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.