

Научная статья
УДК 544.476.2:544.723.2
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.020

ГИДРИРОВАНИЕ КАРВОНА НА ПЛАТИНОВЫХ И ЗОЛОТЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

**Татьяна Юрьевна Осадчая¹, Кирилл Андреевич Никитин², Егор Павлович Смирнов³,
Наталья Владимировна Сальникова⁴, Андрей Владимирович Афинеевский⁵**

^{1–5}Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

¹osadchayaty@gmail.com <http://orcid.org/0000-0003-0280-0960>

²kirillnikitin09@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-0969-7057>

³smirnov12egor@mail.ru, <http://orcid.org/0009-0009-6911-8561>

⁴nata_salnikova@list.ru, <http://orcid.org/0009-0007-4761-6952>

⁵afineevskii@yandex.ru, <http://orcid.org/0000-0001-6933-5130>

Аннотация

Исследовано жидкофазное гидрирование карвона с использованием катализаторов 0,7%Pt/Al₂O₃ и 1,1%Au/Al₂O₃ при температуре 305 К и давлении до 28 атм в толуоле. Результаты демонстрируют потенциал применения катализатора Au/Al₂O₃ для эффективного и селективного гидрирования карвона в промышленности. Настоящее исследование может стать основой для разработки новых технологий получения карвакрола с высокими селективностью и выходом, что имеет важное значение для повышения эффективности и устойчивости химических процессов в различных отраслях промышленности.

Ключевые слова:

жидкофазное гидрирование, платиновые катализаторы, золотые катализаторы, карвон, карвакрол

Благодарности:

статья выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда (№ 25-23-20064).

Финансирование:

работа осуществлена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2024-0004) и согласована с координационным планом НИР Научного совета РАН по физической химии на 2025.

Для цитирования:

Осадчая Т. Ю., Никитин К. А., Смирнов Е. П., Сальникова Н. В., Афинеевский А. В. Гидрирование карвона на платиновых и золотых катализаторах под давлением // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 4. С. 109–111. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.020.

Original article

HYDROGENATION OF CARVONE ON PLATINUM AND GOLD CATALYSTS UNDER PRESSURE

Tatiana Yu. Osadchaya¹, Kirill A. Nikitin², Egor P. Smirnov³, Nataia V. Salnikova⁴, Andrei V. Afineevskii⁵

^{1–5}Ivanovo State University of Chemical and Technology, Ivanovo, Russia

¹osadchayaty@gmail.com <http://orcid.org/0000-0003-0280-0960>

²kirillnikitin09@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-0969-7057>

³smirnov12egor@mail.ru, <http://orcid.org/0009-0009-6911-8561>

⁴nata_salnikova@list.ru, <http://orcid.org/0009-0007-4761-6952>

⁵afineevskii@yandex.ru, <http://orcid.org/0000-0001-6933-5130>

Abstract

Liquid-phase hydrogenation was studied carvone using 0.7 % Pt/Al₂O₃ and 1.1 % Au/Al₂O₃ catalysts at 305K and pressure up to 28 atmospheres in toluene. The results demonstrate the potential of using the Au/Al₂O₃ catalyst for efficient and selective hydrogenation of carvone in industry. This study can be the basis for developing new technologies for producing carvacrol with high selectivity and yield, which is important for improving the efficiency and sustainability of chemical processes in various industries.

Keywords:

liquid-phase hydrogenation, platinum catalysts, gold catalysts, carvone, carvacrol

Acknowledgments:

the article was prepared with the support by a grant from the Russian Science Foundation (№ 25-23-20064).

Funding:

this work was performed as part of State Task no. FZZW-2024-0004. It was coordinated with the R&D of the Russian Academy of Sciences' Scientific Council on Physical Chemistry for 2025.

For citation:

Osadchaya T. Yu., Nikitin K. A., Smirnov E. P., Salnikova N. V., Afineevskii A. V. Hydrogenation of carvone on platinum and gold catalysts under pressure // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 4. P. 109–111. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.020.

Введение

Карвон, обладающий тремя различными функциональными группами, является сложным объектом для селективного гидрирования, эндо- и экзо- $>C=C<$ -связи и карбонильная группа обладают различной реакционной способностью. До настоящего времени опубликовано не так много исследований трансформации карвона при восстановлении, в большинстве из которых предлагаются сверхкритические условия реакции и/или использование токсичных химических веществ [1–3]. При этом достижение высокоселективного восстановления карвона остается актуальной проблемой [1]. Цель исследования — увеличение селективности по карвакролу, который является химиопротекторным агентом и используется в противоопухолевых фармацевтических композициях.

Результаты исследований

Прекурсор катализатора 1,1 %Au/Al₂O₃ готовили из H₂AuCl₄ (99,999 % Sigma Aldrich). Аналогично получали 0,7% Pt/Al₂O₃. Загрузка катализатора в реактор составляла 0,02 г. Масса карвона — 2,3 г. Оба катализатора имели средний диаметр частиц 75 мкм. Активацию катализатора проводили в вертикальном трубчатом стеклянном реакторе с неподвижным слоем. Гидрирование под давлением проводили в автоклаве из нержавеющей стали объемом 75 см³ (Parr), оснащенный системой подачи H₂ (GCE-Druva). Температура поддерживалась на уровне 300 ± 1 К с помощью электронного контроллера. Конструкция реакторов обеспечивала: герметичное введение реагентов в растворитель; отбор проб в процессе реакции без остановки системы; продувку всех газовых линий инертным газом и водородом. Концентрации исходного вещества и продуктов реакции определяли методом газовой хроматографии, оснащенной капиллярной колонкой Stabilwax и инжектором с делением потока для масс-спектрометрического и пламенно-ионизационного детекторов. Обработка данных проводилась с использованием программного комплекса TotalChrom.

Конверсия карвона (X) рассчитывалась по формуле:

$$X = (C_{\text{карвон исх}} - C_{\text{карвон в момент времени}}) / C_{\text{карвон исх}}.$$

Селективность по карвакролу (S , %) определяли как:

$$S = C_{\text{карвакрол в момент времени}} \cdot 100 \% / (C_{\text{карвакрол исх}} - C_{\text{карвакрол в момент времени}}).$$

Кинетика жидкофазного гидрирования карвона исследовали на свежевосстановленном катализаторе.

Каталитическая активность определялась по кинетическим кривым зависимости скорости превращения (R , мин⁻¹) от времени реакции. Активность также оценивали на основе хроматографических данных кинетической зависимости скорости конверсии карвона от времени реакции (R , моль_{карвон} моль_{Au}⁻¹ с⁻¹).

Выводы

Установлены рекомендуемые условия гидрирования карвона до карвакрола — катализатор — Au/Al₂O₃, растворитель — толуол, температура — 305 К и давление — 20 атм. Показано, что селективность по карвакролу под давлением до 20 атм достигает 99 % за 30 ч.

Список источников

1. Demidova Y. S., Suslov E. V., Simakova O. A., Volcho K. P., Salakhutdinov N. F., Simakova I. L., & Murzin D. Y. Selective one-pot carvone oxime hydrogenation over titania supported gold catalyst as a novel approach for dihydrocarvone synthesis // J. Mol. Catal. A: Chem. 2016. V. 420. P. 142–148.
2. Melo C. I., Bogel-Lukasik R., Bogel-Lukasik E. Combination of supercritical carbon dioxide and ionic liquid in a novel assembly of carvacrol // J. Supercrit. Fluids. 2012. V. 61. P. 191–198.
3. Montero G. E. R., Stassi J. P., de Miguel S. R., Zgolicz P. D. Hydrogenation of Citral and Carvone on Pt-Based Supported Metallic Catalysts. A Comparative Study on the Regioselectivity and Chemoselectivity // React. Chem. & Eng. 2023. V. 8. № 12. P. 3133–3149.

References

1. Demidova Y. S., Suslov E. V., Simakova O. A., Volcho K. P., Salakhutdinov N. F., Simakova I. L., & Murzin D. Y. Selective one-pot carvone oxime hydrogenation over titania supported gold catalyst as a novel approach for dihydrocarvone synthesis // J. Mol. Catal. A: Chem. 2016. V. 420. P. 142–148.

2. Melo C.I., Bogel-Lukasik R., Bogel-Lukasik E. Combination of supercritical carbon dioxide and ionic liquid in a novel assembly of carvacrol // *J. Supercrit. Fluids*. 2012. V. 61. P. 191–198.
3. Montero G. E. R., Stassi J. P., de Miguel S. R., Zgolicz P. D. Hydrogenation of Citral and Carvone on Pt-Based Supported Metallic Catalysts. A Comparative Study on the Regioselectivity and Chemoselectivity // *React. Chem. & Eng.* 2023. V. 8. № 12. P. 3133–3149.

Информация об авторах

Т. Ю. Осадчая — кандидат химических наук, старший научный сотрудник;
К. А. Никитин — кандидат технических наук, младший научный сотрудник;
Е. П. Смирнов — аспирант;
Н. В. Сальникова — аспирант;
А. В. Афинеевский — кандидат химических наук, старший научный сотрудник.

Information about the authors

T. Yu. Osadchaya — PhD (Chemistry), Senior Researcher;
K. A. Nikitin — PhD (Technic), Researcher;
E. P. Smirnov — Graduate Student;
N. V. Salnikova — Graduate Student;
A. V. Afineevskii — PhD (Chemistry), Senior Researcher.

Статья поступила в редакцию 01.09.2025; одобрена после рецензирования 04.09.2025; принята к публикации 08.09.2025.
The article was submitted 01.09.2025; approved after reviewing 04.09.2025; accepted for publication 08.09.2025.