

УДК 544.476.2:544.723.2

ОБРАЗОВАНИЕ КАРВЕОЛА В ХОДЕ ГИДРИРОВАНИЯ КАРВОНА  
НА Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> В МЯГКИХ УСЛОВИЯХ© 2025 г. Т. Ю. Осадчая<sup>1,\*</sup>, А. В. Афинеевский<sup>1</sup>, Д. А. Прозоров<sup>1</sup>, Ф. Карденас-Лизана<sup>2</sup>

Поступило 14.06.2024 г.

После доработки 08.11.2024 г.

Принято к публикации 15.11.2024 г.

Исследовано жидкофазное гидрирование карвона до карвеола с использованием катализатора Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в мягких условиях протекания реакции. 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. Целью исследования являлось увеличение селективности по карвеолу — важному промышленному продукту пищевой, парфюмерной и фармацевтической отраслей. Установлены оптимальные условия гидрирования карвона до карвеола — растворитель толуол и температура 323 К. Показано, что селективность по карвеолу в мягких условиях достигает 20%. Результаты исследования демонстрируют потенциал применения катализатора Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для эффективного и селективного гидрирования карвона в промышленности. Настоящее исследование может стать основой для разработки новых технологий получения карвеола с высокими селективностью и выходом, что имеет важное значение для повышения эффективности и устойчивости химических процессов в различных отраслях промышленности.

**Ключевые слова:** каталитическая активность, селективность, нанесенные палладиевые катализаторы, карвон, карвакрол, карвоментон, карватанацетон, карвеол

DOI: 10.31857/S2686953525010026, EDN: AWUTZT

## ВВЕДЕНИЕ

Глобальное потребление карвеола составляет от 0.1 до 1 т в год [1]. Он является химиопротекторным агентом в противоопухолевых фармацевтических композициях. В пищевой промышленности карвеол используется как ароматизатор и консервант, в парфюмерии — как отдушка в косметических продуктах. В фармацевтической промышленности его добавляют в состав композиций благодаря антиоксидантным и бактерицидным свойствам. Карвеол имеет два диастереомера (*транс*- и *цис*-), которые хорошо различаются хроматографически [2]. При этом преимущественно получают и используют *транс*-карвеол [2].

Известен способ, в котором методом стереоселективной изомеризации оксида  $\alpha$ -пинена, получаемого в результате эпоксидирования  $\alpha$ -пинена, с использованием гетерогенных золь-гель-ката-

лизаторов Sn/SiO<sub>2</sub> или Ce/SiO<sub>2</sub> образуется только *транс*-карвеол [3]. Несмотря на то, что преобразуется 98% оксида  $\alpha$ -пинена, селективность по карвеолу достигает только 72% для субстрата с концентрацией 0.8 ммоль и 73% для субстрата с концентрацией 2.4 ммоль. Побочными продуктами синтеза являются камфолоновый альдегид и *транс*-пинокарвеол, которые необходимо отделять. Кроме того, так как при изомеризации оксида  $\alpha$ -пинена используется кислота, то для ее удаления также необходима отдельная стадия [3, 4]. Существуют и другие подходы получения карвеола методом изомеризации [5, 6]. В литературе также описан метод получения карвеола из карвона в сверхкритических условиях: при температуре 220–300°C и давлении 150–200 атм [7].

Основным подходом к получению карвеола является восстановление карвона с использованием комплексных гидридов металлов (боргидрид натрия, алюмогидрид лития и т.п.), хотя они не дешевы и приводят к образованию смесей диастереомеров [8]. С другой стороны, реакцией гидрирования потенциально возможно получать карвеол с селективностью близкой к 100%, по крайней мере в начальный момент времени, кроме того, это позволит радикально снизить количе-

<sup>1</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, 153000 Иваново, Россия

<sup>2</sup>Институт механики, технологических процессов и энергетики, Университет Хериот-Уотта, Эдинбург, EH14 4AS, Великобритания

\*E-mail: osadchayaty@gmail.com

ство отходов и уменьшить количество энергозатрат, а также в целом удешевить производство [4].

Карвон представляет собой моноциклический монотерпеноид, содержащий *экзо*- и *эндо*- двойные связи “углерод–углерод” ( $-\text{C}=\text{C}-$ ) и карбонильную группу ( $-\text{C}=\text{O}$ ). Себестоимость карвона низкая, так как обычно он производится путем биопреобразования отходов цитрусовых или паровой перегонки масла мяты [9]. Также известны эффективные и промышленно используемые синтетические методы синтеза карвона из лимонена [10, 11]. Таким образом, карвон является доступным реагентом, в продаже предлагается как в розницу, так и по оптовой цене [12]. Оба энантиомера карвона являются возобновляемыми ресурсами, малотоксичными, изучаются в качестве возможной пищевой добавки для предотвращения онкологических заболеваний. До настоящего времени опубликовано не так много исследований трансформации карвона, в большинстве из которых предлагаются сверхкритические условия реакции и/или использование токсичных химических веществ [4, 13, 14]. Однако достижение высокоселективной трансформации карвона остается актуальной проблемой [4]. Причем с термодинамической точки зрения предпочтительно восстановление внешней  $-\text{C}=\text{C}-$  связи. Так, по сравнению с карбонильной группой, двойная углеродная  $\pi$ -связь требует на  $59.8 \text{ кДж моль}^{-1}$  меньше энергии для разрыва связей и присоединения водорода (на рис. 1 показаны теплоты реакции восстановления карвона).

Кроме того, с кинетической точки зрения реакционная способность двойной связи  $-\text{C}=\text{C}-$  намного выше, чем реакционная способность двойной связи карбонила [16].

Анализ литературных источников показал, что большинство публикаций по селективной каталитической переработке карвона направлены на получение основного продукта – карвакрола – одного из действующих компонентов фармацевтических препаратов. В данной статье было решено сосредоточить внимание на жидкофазном восстановлении карвона до карвеола.

В работе [4] исследовано каталитическое гидрирование карвона. Установлено, что при этом образуется несколько различных продуктов. Их можно разделить на следующие классы: ненасыщенные кетоны, ненасыщенные спирты, насыщенный кетон и насыщенный спирт. При этом карвеол образуется только из карвона.

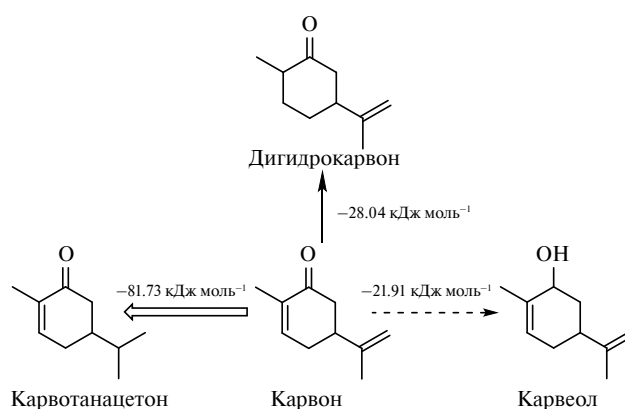


Рис. 1. Теплоты реакции восстановления карвона. Рисунок создан на основании данных работы [15].

Жидкофазное гидрирование карвона исследовано на многих катализаторах  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $0.5\% \text{ Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ru}$ ,  $\text{Pd-Cu}/\text{SiO}_2$ ,  $\text{Pd}/\text{SiO}_2$ ,  $\text{Rh}/\text{MgO}$ ,  $\text{Rh}/\text{SiO}_2$ ,  $\text{Au}/\text{TiO}_2$  [1, 14, 17]. Согласно литературным данным [14, 18], при гидрировании карвона на таких традиционных катализаторах, как, например,  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , селективность по карвеолу не превосходит 3%, и часто близка к нулю. На катализаторах  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pt}/\text{C}$ , платиновой черни при 313 К и атмосферном давлении в толуоле наблюдается низкая селективность по карвеолу (около 1%) [19]. Также карвеол был получен на катализаторе  $\text{Pd}/\text{CeO}_2$  при газофазном гидрировании при 423 К наряду с карватанацетоном, карвоментом при соотношении  $\text{H}_2$  : карвон  $> 1 : 6$  (селективность по карвеолу составила 10%) [17].

Как указывалось выше, при гидрировании преимущественно сначала происходит восстановление двойной *экзо*-связи  $>\text{C}=\text{C}<$ . В работе [4] было показано, что можно снизить реакционную способность двойной связи с помощью использования катализатора с добавками каталитического яда, например, олова. Селективность по отношению к карвеолу можно дополнительно повысить путем добавления в катализатор  $\text{Si}$  или  $\text{Co}$ . Благодаря такой модификации катализатора карбонильная связь становится более реакционноспособной. Таким образом, при более низкой каталитической активности реакция по связи  $>\text{C}=\text{C}<$  будет идти медленно, а значит конверсия по карвеолу станет намного выше. Катализаторы, которые применяли в работе [4], обладают 100%-й селективностью по отношению к карвеолу, но лишь в начале реакции. Через 40 ч при использовании в качестве катализатора  $\text{PtSn}/\text{C}-\text{Co}$  селективность реакции снижается до

~15%, а катализатора PtSn/C—Si — до ~20%. При этом, несмотря на высокую селективность, степень конверсии за 40 ч не так высока: PtSn/C—Co дает только 25–30%, а PtSn/C—Si — только 10%. Это означает, что за 40 ч образуется всего от 4.5 до 2% целевого продукта соответственно.

Кроме основного способа (изомеризация оксида  $\alpha$ -пинена) существует такой альтернативный подход, как селективное гидрирование карбонильной группы карвона. Для проведения этой реакции в основном используются Pt-катализаторы, однако при этом часто требуются высокие температуры ( $\geq 140^\circ\text{C}$ ) и/или давление ( $\geq 150$  атм).

По-видимому, возможно повысить селективность получения карвеола с одновременным смягчением условий его получения, используя различные растворители. Влияние растворителей в гетерогенном катализе часто изучается через сопоставление скорости реакции и распределения продуктов с полярностью или диэлектрической проницаемостью растворителя [20–23]. Хотя свойства растворителя, безусловно, влияют на кинетику реакции, требуется дальнейшая работа для лучшего понимания и количественного описания этого процесса, особенно в случае катализаторов на металлических носителях, где возможно сложное взаимодействие между растворителем и носителем.

В случае неполярных растворителей основным фактором, влияющим на активность катализатора, является их взаимодействие с катализатором. В работе [24] было установлено, что скорость реакции снижается по мере увеличения адсорбции растворителя на поверхности металла и неполярные растворители оказывают незначительное влияние на активность катализатора. Напротив, этанол, будучи наиболее полярным из исследуемых растворителей, продемонстрировал высокую сольватирующую способность по отношению к молекулам гидрируемого соединения, что препятствует их адсорбции на Pd-центрах катализатора. Таким образом, этанол и метанол могут быть рекомендованы в качестве растворителей. Тем не менее, толуол и *n*-гексан, как неполярные растворители, также пригодны для использования.

Цель настоящей работы заключалась в максимизации выхода карвеола из карвона с использованием катализатора Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, активного и селективного при комнатной температуре и давлении, близком к атмосферному ( $\leq 2$  атм), а

также в исследовании влияния растворителей в зависимости от их диэлектрической проницаемости и растворимости в них водорода.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Коммерческий катализатор 1.2 мас. % Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Sigma-Aldrich) просеивали до фракции  $\leq 75$  мкм и активировали в вертикальном трубчатом стеклянном реакторе (внутренний диаметр 15 мм) с неподвижным слоем при температуре 573 К (скорость нагрева 10 К мин<sup>-1</sup>) в токе водорода (60 см<sup>3</sup> мин<sup>-1</sup>). Слой стеклянных шариков из боросиликатного стекла служил зоной предварительного нагрева. Температура непрерывно контролировалась термопарой, вставленной в термокарман внутри слоя катализатора.

Содержание палладия определяли методом индуктивно-связанной плазменной атомной эмиссионной спектроскопии (Vista-Pro, Vavian Inc., Германия). Хемосорбцию водорода проводили при 298 К. Температурно-программируемую десорбцию (ТПД) проводили в атмосфере N<sub>2</sub> при нагреве до 1200 К (скорость нагрева 10 К мин<sup>-1</sup>). Удельную поверхность определяли по методу БЭТ. Хемосорбцию, определение удельной поверхности и ТПД осуществляли на приборе СНЕМ-ВЕТ 3000 (Quantachrome, США), воспроизводимость составила  $\pm 7\%$ . Для *ex situ* определения характеристик катализатор после активации пассивировали в смеси 1 об. % O<sub>2</sub> в N<sub>2</sub> при комнатной температуре.

Анализ структуры палладия в объеме фазы носителя проводили рентгеновской дифрактометрией на установке Bruker/Siemens D500 (Германия) с использованием излучения CuK $\alpha$  (5 с на 0.02°, диапазон  $20^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ ).

Морфологию частиц палладия определяли методом STEM (JEOL 2200FS, Япония) с использованием программы Gatan Digital Micrograph 1.82. Образцы для анализа измельчали и наносили в сухом виде на дырчатую C/Cu-сетку (300 Mesh). Средний диаметр (средневзвешенный по площади) частиц Pd определялся на основе анализа 800 частиц по методике [25]. Для сравнения размер частиц палладия также оценивался по данным хемосорбции водорода (диссоциативная адсорбция, т.е. стехиометрия Pd : H = 1 : 1) [26] и предположением сферической морфологии частиц [27].

Микрофотографии катализатора представлены на рис. 2а,б, основные физико-химические

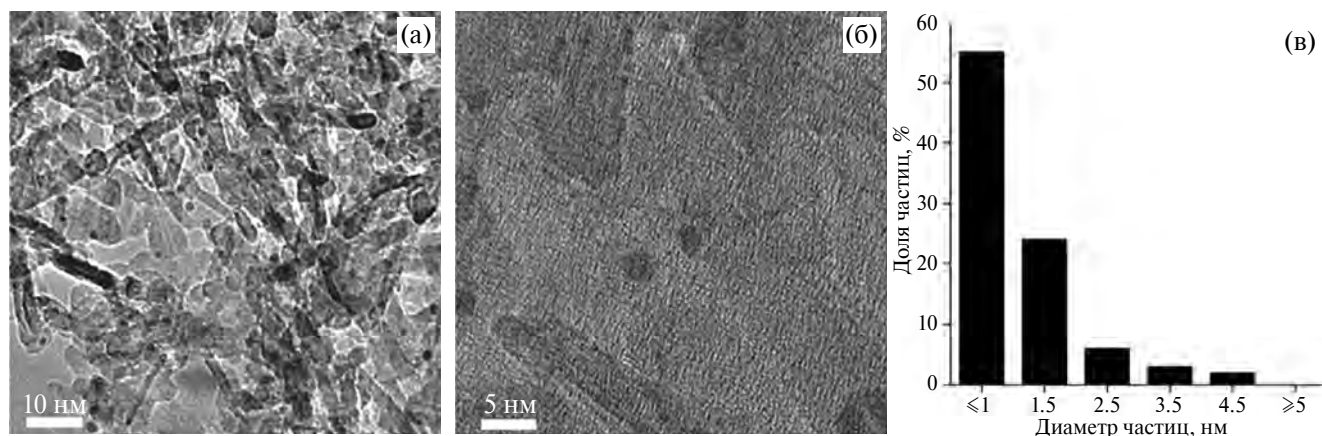


Рис. 2. Микрофотографии катализатора Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (а,б), распределение частиц Pd по диаметру (в).

характеристики приведены в табл. 1. Изображение со сканирующего просвечивающего электронного микроскопа (STEM) подтверждает наличие наночастиц Pd ( $\leq 6$  нм) со средним размером 3 нм (рис. 3б).

Коммерческие реагенты — карвон (98%), карвакрол (98%), дигидрокарвон (99%) и карвеол (98%) марки Sigma-Aldrich — использовали в поставляемом виде. Карватанацетон, карваментон и карвоментол были синтезированы по методике [28].

Все использованные газы (водород, кислород, азот и гелий) имели высокую чистоту (99.9%). Чистота растворителей — этанола, метанола, *n*-гексана и толуола — 99.5% (Aldrich).

Концентрация гидрируемого карвона составляла  $0.25 \times 10^{-3}$  моль см<sup>-3</sup>. Условия реакции: давление 1–2 атм, диапазон температур 273–323 К. Концентрации исходного соединения и продуктов реакции определялись методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектором на приборе Perkin Elmer Auto System XL (США) с инжектором с разделением и пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой Stabilwax (RESTEK, США). Обработка данных проводилась с помощью системы TotalChrom. Конверсию карвона  $X$  рассчитывали по формуле:

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

Селективность по карвеолу  $S$  (%) определяли как:

$$S = \frac{C_{\text{карвеол в момент времени}} \cdot 100}{(C_{\text{карвеол исх}} - C_{\text{карвеол в момент времени}})}.$$

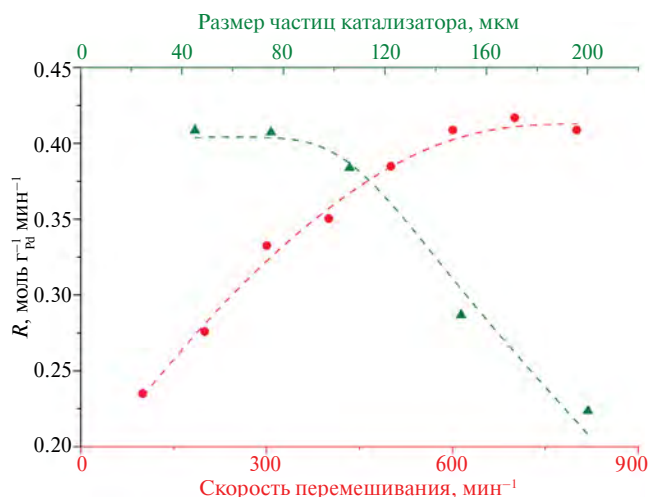
Таблица 1. Физико-химические характеристики катализатора 1.2% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Удельная площадь поверхности $S_{\text{уд}}$ , м <sup>2</sup> г <sup>-1</sup>	Размер частиц катализатора $d_{\text{STEM}}$ , нм	Количество моль десорбированного водорода с поверхности, ммоль г <sub>Pd</sub> <sup>-1</sup>
145	3.0	9.6

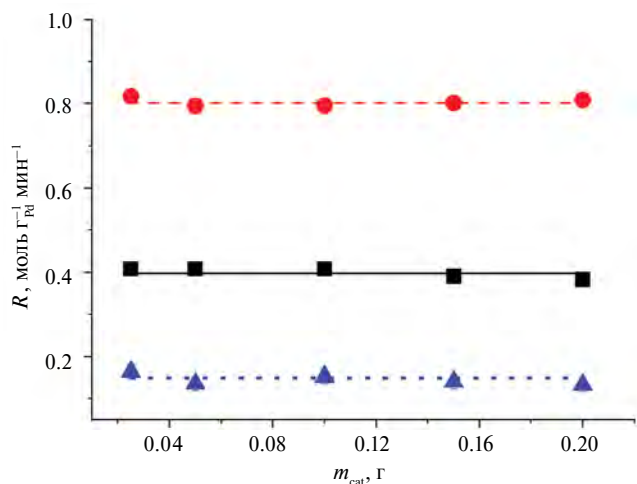
Кинетику жидкофазной реакции гидрирования карвона изучали при различных температурах и постоянном давлении водорода (1–2 атм) на катализаторе сразу после активации водородом. Установка для жидкофазного гидрирования представляла собой стеклянный реактор с крышкой, тефлоновой мешалкой (верхнеприводная, соединенная через тефлоновый сальник) для перемешивания реакционной среды. При проведении реакции при атмосферном давлении для выравнивания давления использовали обратный холодильник с гидрозатвором. Водород подавался непрерывно для создания соответствующей атмосферы. Конструкция реактора обеспечивала:

- введение реагентов в растворитель без нарушения герметичности системы;
- отбор проб без остановки реакции;
- продувку всех газовых линий инертным газом и водородом.

Перемешивающее устройство, состоящее из электродвигателя с регулируемой скоростью и системы валов, поддерживало скорость перемешивания 600 об. мин<sup>-1</sup>, что исключало влияние внешних эффектов массообмена (см. рис. 3). Через рубашку реактора непрерывно циркулировал



**Рис. 3.** Зависимость начальной скорости расходования карвона ( $R$ ) в этаноле при 300 К от размера частиц катализатора (верхняя ось абсцисс,  $\Delta$ ) и от скорости перемешивания (нижняя ось абсцисс,  $\bullet$ ) для реакции на  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализаторе.



**Рис. 4.** Зависимость начальной скорости жидкофазного гидрирования карвона в этаноле от массы катализатора при различных температурах: 273 К ( $\Delta$ ), 300 К ( $\blacksquare$ ), 323 К ( $\bullet$ ).

теплоноситель из термостата, обеспечивавшего поддержание температуры с точностью  $\pm 0.2$  К.

При изучении зависимости начальной скорости расходования карвона от размера частиц катализатора установлено, что в среде этанола при температуре 300 К при использовании катализатора с диаметром частиц в диапазоне 40–80 мкм устраняется влияние внутренней диффузии на скорость реакции.

Установлено, что скорость жидкофазного гидрирования карвона увеличивается с ростом температуры и не зависит от массы катализатора (рис. 4). Таким образом, можно заключить, что исследование реакции осуществлялось в кинетической области.

Каталитическая активность количественно определяется из кинетических зависимостей скорости превращения карвеола ( $R$ ,  $\text{мин}^{-1}$ ) от времени реакции [29]. Эксперименты, проводимые с образцами катализатора из одной и той же партии обеспечили воспроизводимость кинетических данных и баланса массы углерода в пределах  $\pm 5\%$ . Каталитическая активность также количественно определяется из хроматографических данных кинетической зависимости скорости конверсии карвона от времени реакции ( $R$ ,  $\text{моль}_{\text{карвон}}/\text{моль}_{\text{Pd}}\text{ с}^{-1}$ ) [29].

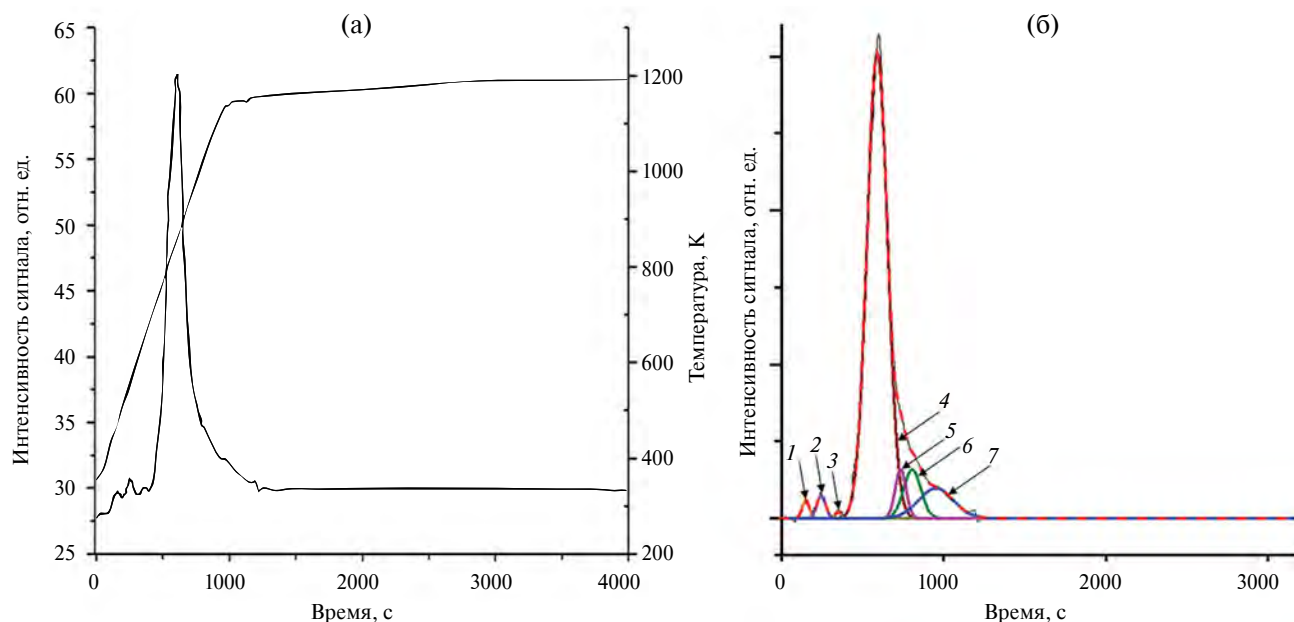
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Эффективность гидрирования во многом определяется способностью Pd к адсорбции/десорбции  $\text{H}_2$  [29]. На рис. 5 представлен профиль термопрограммируемой десорбции, а результаты анализа количества десорбированных форм адсорбированного водорода приведены в табл. 2. Как видно из полученных данных, в основном на палладии присутствует прочносвязанная диссоциативная форма адсорбированного водорода ( $\text{H}/\text{Pd} = 0.791 : 1$ ), пик десорбции для которой приходится на 852 К. Согласно ряду литературных источников, в гидрировании двойной связи углерод–углерод в основном участвует слабосвязанная молекулярная форма адсорбированного водорода [30], тогда как в гидрировании карбо-

**Таблица 2.** Анализ ТПД водорода  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Номер линии <sup>а</sup>	1	2	3	4	5	6	7
$T$ , К	468	555	652	852	973	1034	1132
Содержание $\text{H}_2$ , % <sup>б</sup>	1	1.63	0.33	77.42	4.31	6.83	8.48
$\text{H}/\text{Pd}^в$	0.010	0.017	0.003	0.791	0.044	0.070	0.087

<sup>а</sup> Номера линий соответствуют номерам линий на рис. 5б. <sup>б</sup> Доля в процентах рассчитана по площади пиков. <sup>в</sup> Атомное соотношение.

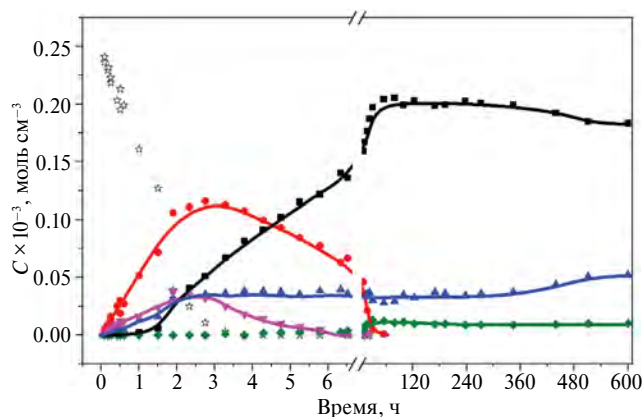


**Рис. 5.** Профиль температурно-программируемой десорбции водорода для катализатора Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: экспериментальные данные (а), после вычитания базовой линии и деконволюции (б). Цветными линиями 1–7 обозначены разные формы водорода, участвующие в реакции гидрирования. Данные по формам адсорбированного водорода представлены в табл. 2. Номера линий соответствуют номерам в табл. 2.

нильной группы участвуют в основном средне- и прочносвязанная формы адсорбированного водорода [31]. Таким образом, такое распределение водорода на поверхности палладия должно способствовать в газовой фазе гидрированию именно карбонильной группы. Для гидрирования в жидкой фазе необходимо подобрать растворитель таким образом, чтобы он как минимум не ухудшал исходные характеристики катализатора.

Кинетические кривые реакции жидкофазного гидрирования карвона при 300 К на катализаторе Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> приведены на рис. 6.

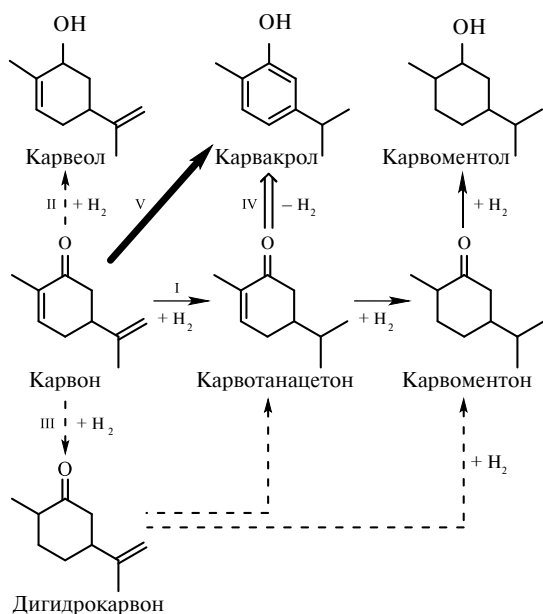
Из экспериментальных данных следует, что карвон быстро расходуется в течение 2 ч с образованием карвотанацетона (рис. 2). Максимальное содержание карвотанацетона на кинетической кривой соответствует времени 2.5 ч, после чего происходит превращение карвотанацетона в другие продукты. Таким образом, видно, что карвотанацетон и ди гидрокарвон являются промежуточными веществами, которые быстро накапливаются вначале реакции, а затем быстро расходуются почти полностью. В то же время, только после накопления значительного количества этих веществ начинает расти концентрация карвоментона. Карвон же расходуется равномерно, и его концентрация приближается к нулю в области экстремума концентраций карвотанаце-



**Рис. 6.** Зависимость содержания продуктов реакции от времени: ☆ — карвон, ■ — карвоментон, ● — карвотанацетон, ▲ — карвакрол, ▼ — ди гидрокарвон, ◆ — карвотанол. Условия реакции: этанол, 300 К, катализатор Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

тона, ди гидрокарвона и области, где концентрация карвакрола выходит на локальное плато. На основании полученных закономерностей можно сделать предположение, что последовательность химических превращений должна быть близка к схеме, приведенной на рис. 7.

Зависимость селективности  $S$  для большинства промежуточных продуктов от конверсии карвона  $X_{\text{карвон}}$  в реакционной смеси при атмосферном давлении и температуре 305 К в различ-



**Рис. 7.** Предполагаемая последовательность реакций, протекающих при гидрировании карвона в карвоментол (маршрут I, сплошная стрелка), карвеол (маршрут II, штриховая стрелка), дигидрокарвон (маршрут III, штриховая стрелка) и карвакрол (маршрут IV, двойная стрелка, и V, пунктирная стрелка).

ных растворителях представлена на рис. 8. Полученные данные отражают влияние растворителя на селективность реакции жидкофазного гидрирования карвона. Ожидается сходное действие оказывают метанол и этанол, а также близки по своим действиям *n*-гексан и толуол. Так, для карвотанацетона селективность достигает 68% только в гексане, тогда как по карвакролу — 52% только в толуоле, а по карвоментону — 74% только в полярных растворителях (при полной конверсии карвона). Однако селективность по карвеолу достаточно низкая во всех растворителях (в полярных растворителях — следы), в толуоле достигает только 20% при конверсии карвона 32% и снижается до 17% при полной конверсии.

Изменение количества карвеола в ходе реакции в зависимости от выбранного растворителя показано на рис. 9.

При изучении кинетических параметров реакции восстановления карвона установлено, что скорость его превращения достаточно низкая во всех растворителях и в исследуемом диапазоне температур (табл. 3 и 4). Скорость превращения карвона зависит от растворителя: при 305 К и атмосферном

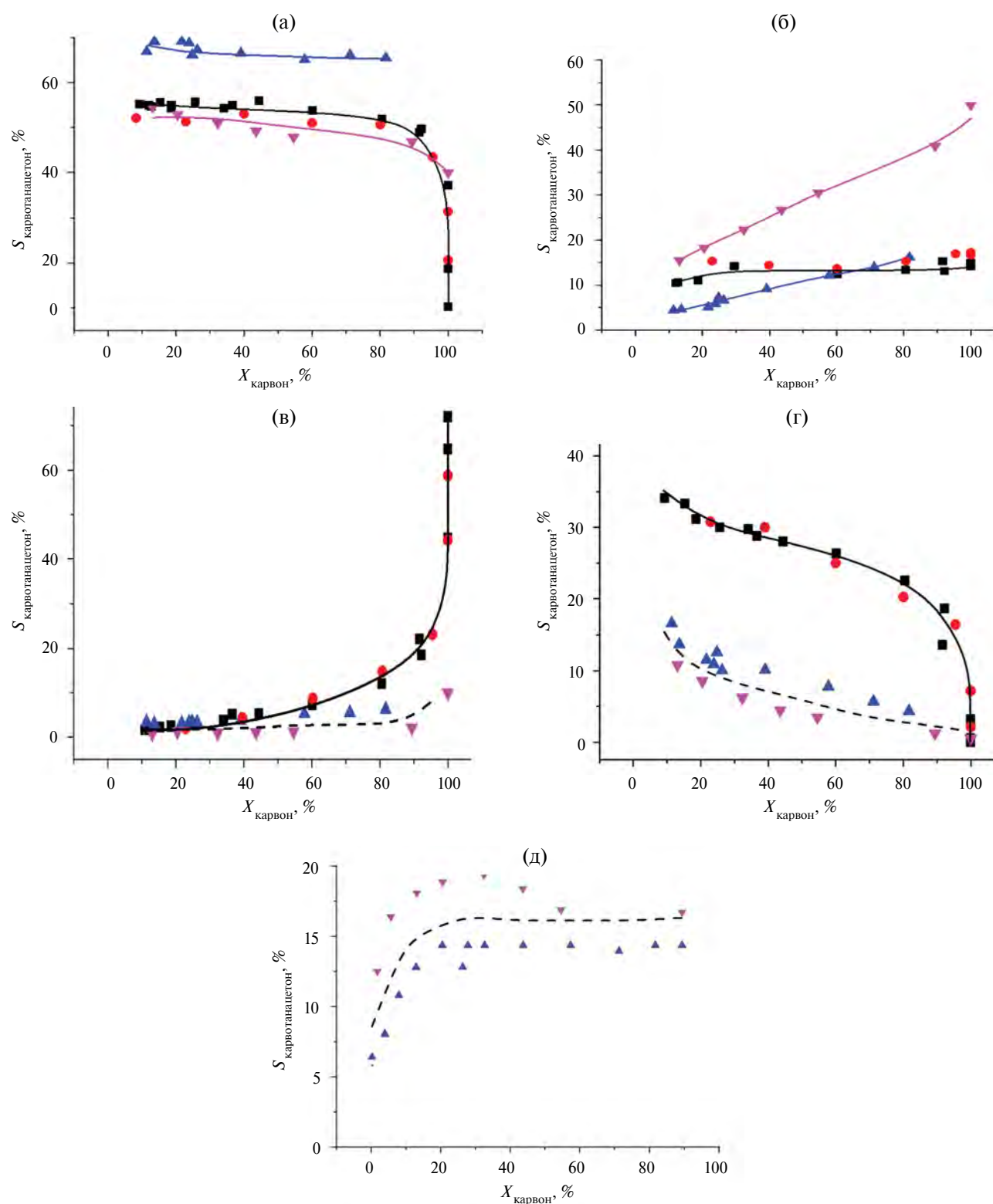
**Таблица 3.** Скорость превращения карвона, растворимость водорода и селективности *S* карвотанацетона, карвоментона, дигидрокарвона, карвакрола, карвеола в толуоле в зависимости от температуры и давления

<i>P</i> , атм	<i>T</i> , К	Скорость превращения, моль г <sub>Рд</sub> <sup>-1</sup> ч <sup>-1</sup>	Растворимость Н <sub>2</sub> × 10 <sup>2</sup> , моль/моль [32]	<i>S</i> , %				
				Карвотан-ацетон	Карво-ментон	Дигидро-карвон	Карвакрол	Карвеол
1	273	1	0.63	59	10	14	13	4
1	305	4	0.75	53	4	9	18	16
1	323	15	0.78	29	следы	40	11	20
2	305	4	11.92	51	7	29	11	следы

**Таблица 4.** Скорость превращения карвона, растворимость водорода и селективности *S* карвотанацетона, карвоментона, дигидрокарвона, карвакрола, карвеола в этаноле в зависимости от температуры

<i>P</i> , атм	<i>T</i> , К	Скорость превращения, моль г <sub>Рд</sub> <sup>-1</sup> ч <sup>-1</sup>	Растворимость Н <sub>2</sub> × 10 <sup>2</sup> , моль/моль [33]	<i>S</i> , %				
				Карвотан-ацетон	Карво-ментон	Дигидро-карвон	Карвакрол	Карвеол
1	273	7	0.018	53	2	40	4	следы
1	305	25	0.023	55	2	31	11	следы
1	323	48	0.026	54	3	29	14	следы





**Рис. 8.** Изменение селективности  $S$  карвотанацистона (а), карвакрола (б), карвоментона (в), дигидрокарвона (г), карвеола (д) от конверсии карвона  $X_{\text{карвон}}$  в реакционной смеси при атмосферном давлении и  $T = 305$  К в различных растворителях: ■ — этанол, ● — метанол, ▲ — гексан, ▼ — толуол.



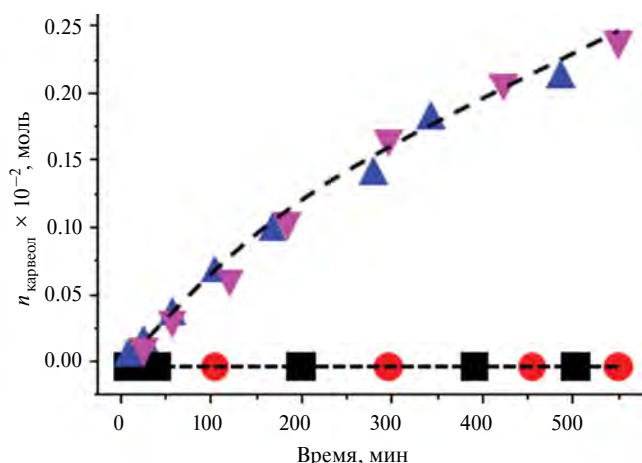


Рис. 9. Кинетическая кривая получения карвеола (зависимость количества образованного карвеола от времени реакции жидкофазного гидрирования карвона) в исследуемых растворителях при  $P = 1$  атм и  $T = 323$  К: ■ — этанол, ● — метанол, ▲ — гексан, ▼ — толуол.

давлении в толуоле — 4 моль  $\Gamma_{\text{Pd}}^{-1} \text{ ч}^{-1}$ , в этаноле — 25 моль  $\Gamma_{\text{Pd}}^{-1} \text{ ч}^{-1}$ , в метаноле — 48 моль  $\Gamma_{\text{Pd}}^{-1} \text{ ч}^{-1}$ , в *n*-гексане — 10 моль  $\Gamma_{\text{Pd}}^{-1} \text{ ч}^{-1}$ . С ростом температуры наблюдается рост селективности карвеола. При проведении реакции в толуоле при температуре 323 К селективность возрастает до 20%. Повышение же давления до 2 атм снижает выход карвеола (табл. 3).

Таким образом, на основании анализа данных, представленных на рис. 9 и в табл. 3 видно, что в мягких условиях (при атмосферном давлении и температурах до 323 К) достигнут выход по карвеолу на порядок выше, по сравнению с литературными данными (20% против 1–4.5% согласно [4, 19]).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые было проведено исследование жидкофазного гидрирования карвона на катализаторе  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (диаметр частиц  $d = 3.0$  нм) в мягких условиях — атмосферное давление и температура от 273 до 323 К. В данных условиях селективность по карвеолу составила только 20%. Тем не менее, это выше полученных ранее результатов в десять раз только при высокой конверсии карвона. Результаты исследования показали, что селективность по карвеолу сильно зависит от растворителя и от температуры: в полярных растворителях образование карвеола не наблюдается, так как преимущественно реакция гидрирования идет по двойной связи углерод–углерод с образова-

нием карвакрола. Селективность реакции по карвеолу возрастает при повышении температуры в неполярных растворителях, в которых растворимость водорода высокая. Таким образом, увеличению выхода карвеола способствуют неполярные растворители (гексан, толуол). В дальнейшем планируются работы по повышению показателя селективности по карвеолу при более высоких температурах и с применением дезактивирующих добавок, в частности сульфида натрия и нитрата свинца.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят д-ра Педро Бенаvente Данайре за неоценимый вклад в проведении кинетического эксперимента.

## ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (тема № FZZW-2024-0004). Работа согласована с планом НИР Научного совета РАН по физической химии на 2024 г.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bhatia S.P., McGinty D., Letizia C.S., Api A.M. // Food Chem. Toxicol. 2008. V. 46. № 11. P. S85–S87. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2008.06.074>
2. Duetz W.A., Fjällman A.H., Ren S., Jourdat C., Witholt B. // Appl. Environ. Microbiol. 2001. V. 67. № 6. P. 2829–2832. <https://doi.org/10.1128/AEM.67.6.2829-2832.2001>
3. Costa V.V., da Silva Rocha K.A., de Sousa L.F., Robles-Dutenhefner P.A., Gusevskaya E.V. // J. Mol. Cat. A: Chem. 2011. V. 345. P. 69–74. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2011.05.020>
4. de Miguel S.R., Román-Martínez M.C., Cazorla-Amorós D., Jablonski E.L., Scelza O.A. // Cat. Today. 2001. V. 66. № 2–4. P. 289–295. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(00\)00657-X](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00657-X)
5. Chapman H.A., Herbal K., Motherwell W.B. // Synlett. 2010. V. 4. № 3. P. 595–598. <https://doi.org/10.1055/s-0029-1219373>
6. Stekrova M., Kumar N., Mäki-Arvela P., Ardashov O.V., Volcho K.P., Salakhutdinov N.F., Murzin D.Yu. // Materials. 2013. V. 6. № 5. P. 2103–2118. <https://doi.org/10.3390/ma6052103>
7. Anikeev V.I., Sivcev V.P., Il'ina I.V., Korchagina D.V., Statsenko O.B., Volcho K.P., Salakhutdinov N.F. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2013. V. 87. № 3. P. 382–387. <https://doi.org/10.7868/S0044453713030023>
8. Black P.J. Catalytic electronic activation: The addition of nucleophiles to an allylic alcohol. Doctoral thesis, United Kingdom, University of Bath, 2002. 192 p.

9. *Bicas J.L., Dionísio A.P., Pastore G.M.* // Chem. Rev. 2009. V. 109. № 9. P. 4518–4531.  
<https://doi.org/10.1021/cr800190y>
10. *Fahlbusch K.-G., Hammerschmidt F.-J., Panten J., Pickenhagen W., Schatkowski D., Bauer K., Garbe D., Surburg H.* Flavors and fragrances. In: Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. V. 15. Elvers B., Hawkins S., Russey W. (eds.). Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003. P. 73–198.  
[https://doi.org/10.1002/14356007.a11\\_141](https://doi.org/10.1002/14356007.a11_141)
11. *Demidova Y.S., Suslov E.V., Simakova O.A., Volcho K.P., Salakhutdinov N.F., Simakova I.L., Murzin D.Y.* // J. Mol. Catal. A: Chem. 2016. V. 420. P. 142–148.  
<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.04.013>
12. *Schmidt E., Wanner J.* Adulteration of essential oils. In: Handbook of essential oils: Science, technology and application. 3<sup>rd</sup> Edn. Can Baser K.H., Buchbauer G. (eds.). USA, Boca Raton, CRC Press, 2020. P. 543–580.
13. *Melo C.I., Bogel-Lukasik R., Bogel-Lukasik E.* // J. Supercrit. Fluids. 2012. V. 61. P. 191–198.  
<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2011.10.005>
14. *Montero G.E.R., Stassi J.P., de Miguel S.R., Zgolicz P.D.* // React. Chem. Eng. 2023. V. 8. № 12. P. 3133–3149.  
<https://doi.org/10.1039/D3RE00259D>
15. *Samarov A.A., Vostrikov S.V., Glotov A.P., Verevkin S.P.* // Chemistry. 2024. V. 6. № 4. P. 706–722.  
<https://doi.org/10.3390/chemistry6040042>
16. Heterogenized homogeneous catalysts for fine chemicals production: materials and processes. V. 33. Barbaro P., Liguori F. (eds.). USA: Boston, Springer, 2010. 470 p.  
<https://doi.org/10.1007/978-90-481-3696-4>
17. *Benavente P., Cárdenas-Lizana F., Keane M.A.* // Cat. Comm. 2017. V. 96. P. 37–40.  
<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2017.03.026>
18. *Malkar R.S., Yadav G.D.* // Curr. Catal. 2020. V. 9. № 1. P. 32–58.  
<https://doi.org/10.2174/2211544708666190613163523>
19. *Vilella I.M.J., de Miguel S.R., Scelza O.A.* // J. Mol. Catal. A: Chem. 2008. V. 284. № 1–2. P. 161–171.  
<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2008.01.017>
20. *Gilbert L., Mercier C.* Solvent effects in heterogeneous catalysis: Application to the synthesis of fine chemicals. In: Studies in surface science and catalysis. V. 78. Guisnet M. (ed.). Amsterdam, Elsevier, 1993. P. 51.  
[https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)63303-0](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)63303-0)
21. *Wehrli J.T., Baiker A., Monti D.M., Blaser H.U., Jalett H.P.* // J. Mol. Catal. 1989. V. 57. № 2. P. 245–257.  
[https://doi.org/10.1016/0304-5102\(89\)80234-2](https://doi.org/10.1016/0304-5102(89)80234-2)
22. *Augustine R.L.* Advances in catalysis. V. 25. Eley D.D., Selwood P.W., Weisz P.B. (eds.). New York, Academic Press, 1976. P. 56.
23. *Blaser H.U., Jalett H.P., Wiehl J.* // J. Mol. Catal. 1991. V. 68. № 2. P. 215–222.  
[https://doi.org/10.1016/0304-5102\(91\)80076-F](https://doi.org/10.1016/0304-5102(91)80076-F)
24. *Bertero N.M., Trasarti A.F., Apesteguía C.R., Marchi A.* // J. App. Catal. A: Gen. 2011. V. 394. № 1–2. P. 228–238.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.01.003>
25. *Li M., Wang X., Cárdenas-Lizana F., Keane M.A.* // Catal. Today. 2017. V. 279. № 1. P. 19–28.  
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.06.030>
26. *Cárdenas-Lizana F., Lamey D., Gómez-Quero S., Perret N., Kiwi-Minsker L., Keane M.A.* // Catal. Today. 2011. V. 173. № 1. P. 53–61.  
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.03.084>
27. *Cárdenas-Lizana F., Hao Y., Crespo-Quesada M., Yuranov I., Wang X., Keane M.A., Kiwi-Minsker L.* // ACS Catal. 2013. V. 3. № 6. P. 1386–1396.  
<https://doi.org/10.1021/cs400194>
28. *Petrier C., Luche J.-L.* // Tetrahedron lett. 1987. V. 28. № 21. P. 2351–2352.  
[https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(00\)96120-3](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)96120-3)
29. *Li M., Hao Y., Cárdenas-Lizana F., Yiu H.H.P., Keane M.A.* // Top. Catal. 2015. V. 58. P. 149–158.  
<https://doi.org/10.1007/s11244-014-0354-9>
30. *Molnar A., Sarkany A., Varga M.* // J. Mol. Catal. A: Chem. 2001. V. 173. № 1. P. 185–221.  
[https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(01\)00150-9](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(01)00150-9)
31. *Shorthouse L.J., Roberts A.J., Raval R.* // Surf. Sci. 2001. V. 480. № 1–2. P. 37–46.  
[https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(01\)00991-8](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(01)00991-8)
32. *Brunner E.* // J. Chem. Eng. Data. 1985. V. 30. № 3. P. 269–273.  
<https://doi.org/10.1021/je00041a010>
33. *Saboktakin M.R., Tabatabaie R.M., Maharramov A., Ramazanov M.A.* // Synth. Comm. 2011. V. 41. № 10. P. 1455–1463.  
<https://doi.org/10.1080/00397911.2010.486510>

## SELECTIVE HYDROGENATION OF CARVONE ON Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> UNDER MILD REACTION CONDITIONS

T. Yu. Osadchaya<sup>a, #</sup>, A. V. Afineevskii<sup>a</sup>, D. A. Prozorov<sup>a</sup>, F. Cardenas-Lizana<sup>b</sup>

<sup>a</sup>*Ivanovo State University of Chemistry and Technology, 153000 Ivanovo, Russian Federation*

<sup>b</sup>*Institute of Mechanical, Process and Energy Engineering (IMPEE), School of Engineering and Physical Sciences (EPS), Heriot-Watt University, Edinburgh EH14 4AS, UK*

<sup>#</sup>*E-mail: osadchayaty@gmail.com*

Liquid-phase hydrogenation of carvone to carveol using Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst under mild reaction conditions was studied. Carvone having three different functional groups, is a complex object for selective hydrogenation, since *endo*- and *exo*- >C=C< bonds and carbonyl group have different reactivity. The aim of the study was to increase the selectivity for carveol, an important industrial product in the food, perfumery and pharmaceutical industries. Optimum conditions for carvone hydrogenation to carveol were established: toluene solvent, Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst and temperatures ≥ 323 K. It was shown that the selectivity for carveol under mild conditions reaches 20%. The results demonstrate the potential of using Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for efficient and selective hydrogenation of carvone in industry. This study can form the basis for the development of new technologies for the production of carveol with high selectivity and yield, which is important for improving the efficiency and sustainability of chemical processes in various industries.

**Keywords:** supported catalysts, catalytic activity, selectivity, supported palladium catalysts, carvone, carvacrol, carvomentone, carvatanacetone, carveol