

УДК 542.97:546.98

СРАВНЕНИЕ ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ НАНОАЛМАЗОВ И АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ В РЕАКЦИЯХ ГИДРИРОВАНИЯ

© 2015 г. П. А. Калмыков, Н. А. Магдалинова, М. В. Клюев

Ивановский государственный университет, Иваново

E-mail: k_p.a@mail.ru, klyuev@inbox.ru

Поступила в редакцию 21.05 2014 г.

Проведено сравнение палладиевых катализаторов (1 мас. % Pd) на основе наноалмазов и активированного угля в жидкофазном гидрировании различных по природе органических соединений (ряда ароматических нитросоединений, ненасыщенных углеводородов, спиртов и кислот) в мягких условиях ($T = 318$ К, $P_{H_2} = 0.1$ МПа, растворитель — этанол). Установлено, что палладиевый катализатор на основе наноалмазов более активен в реакции гидрирования по сравнению с аналогом на основе активированного угля и более чувствителен к изменению природы субстратов.

Ключевые слова: наноалмазы, активированный уголь, катализаторы, гидрирование.

DOI: 10.7868/S0028242115010062

Гидрирование относится к одним из основных процессов нефтехимии. В настоящее время для промышленных катализаторов гидрогенизации применяются различные типы носителей: активированный уголь (АУ), оксид алюминия, пемза, “Сибунит” и др. У каждого носителя имеются свои достоинства и недостатки. Хороший носитель должен обладать развитой удельной поверхностью, способностью удерживать переходный металл, обладать химической и физической устойчивостью. Таким носителем может быть наноалмаз (НА). Этот носитель имеет уникальные свойства: достаточно высокую удельную поверхность, покров из функциональных групп (который при желании можно подвергнуть химической модификации), способных эффективно связывать атомы переходных металлов, и, разумеется, физико-механические свойства алмаза (прежде всего, высокую прочность и достаточно высокую термостойкость). Благодаря наличию на поверхности НА нескомпенсированных связей, возможно получать кластеры металла диаметром 5 нм и толщиной 0.4–1.2 нм [1–4], обеспечивая однородность активных центров и максимальную площадь каталитически активной поверхности, необходимую для осуществления всех стадий каталитического акта. Катализаторы на основе НА опробованы для конверсии СО в СО₂ [1, 4], гидродегалогенирования ароматических соединений [5–8], а также перспективны при использовании в каталитических реакциях разложения спиртов (этанола, метанола) [4].

Следует подчеркнуть, что в России детонационные НА различной дисперсности являются коммерчески доступным продуктом (<http://www.diamond-nanodiamond.com/>, <http://www.skn-nd.ru/products.html>, <http://frpc-altai.rosbizinfo.ru/products/4.html>). Ранее нами были изучены [9, 10] наноалмазы с массовым содержанием палладия 3, 6, 9, 10, 12 и 15% в качестве катализаторов жидкофазного гидрирования нитробензола, аллилового спирта, циклогексена и гидрогенизационного аминирования пропаналя 4-аминобензойной кислотой. Было показано, что наиболее эффективным является использование наноалмазов, содержащих 3 мас. % палладия. В этой связи представляло интерес изучить каталитические свойства НА с меньшим содержанием палладия, а также провести сравнение с аналогом на основе активированного угля.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление образцов. В работе использовали детонационные НА с удельной поверхностью 307–314 м² г⁻¹ (средний размер кристаллического алмазного ядра частиц НА ок. 4 нм) и суммарным содержанием неуглеродных примесей не более 0.2 вес. %. Перед нанесением палладия суспензию 0.38–0.42 г наноалмазов в 100 мл воды в течение 15 мин при 40–50°С предварительно обрабатывали ультразвуком (0.5 максимальной мощности ультразвукового гомогенизатора марки HD 3200 фирмы Bandelin electronic). Затем к суспензии наноалма-

зов при перемешивании приливали: смесь 100 мл раствора соли PdCl_2 в 1н соляной кислоте, приготовленную из расчета содержания палладия 1% от массы наноалмазов (0.004 г, 0.038 ммоль), и 5% водного раствора формиата лития в мольном соотношении 1 : 10, нагретых до 55°C. Синтез проводили при 55°C. Через 20–30 мин выпадал черный осадок. Реакционную массу нагревали до 70°C, отстаивали в течение суток и проводили декантацию дистиллированной водой 3–4 раза с интервалом в сутки. После последней декантации катализатор сушили на воздухе при 20–30°C. Затем образец 1 мас. % Pd/НА перемешивали с активированным углем марки M200 в соотношении 180 мг : 820 мг (общий вес 1 г) до создания однородной массы. Эту операцию использовали для уменьшения ошибки при взвешивании.

Катализатор 1 мас. % Pd/C получен аналогичным способом на основе активированного угля марки M200.

Методика гидрирования. В данной работе проведено сопоставление каталитических свойств наноалмазов с массовым содержанием палладия 1 мас. % с полученным по аналогичной методике 1 мас. % Pd/C в модельных реакциях гидрирования циклогексена, гексена-1, алилового спирта, акриловой, метакриловой, кротоновой и коричной кислот, нитробензола и его *n*-замещенных аналогов: *n*-нитроанилина, *n*-нитрофенола, *n*-нитробензойной кислоты.

Реакцию гидрирования ароматических нитросоединений и ненасыщенных органических соединений проводили следующим образом: в стеклянный реактор, снабженный рубашкой для термостатирования и магнитной мешалкой для перемешивания под слой растворителя (10 мл этанола) помещали 30 мг катализатора и 10 мг NaNH_4 , проводили активацию в течение 10 мин, затем в токе водорода вносили 1 ммоль субстрата (циклогексен, гексен-1, алиловый спирт, акриловая, метакриловая, кротоновая и коричная кислоты, нитробензол, *n*-нитроанилин, *n*-нитрофенол, *n*-нитробензойная кислота) и вели гидрирование в идентичных мягких условиях: растворитель – этанол, $T = 45^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 1$ атм. Наблюдаемую скорость реакции измеряли волюмометрическим методом по поглощению водорода.

Известно, что истинную каталитическую активность гетерогенных катализаторов необходимо относить к числу активных центров катализатора, которое оценить сложно. В схожих условиях проведения реакции для сопоставления каталитической активности, изучаемых объектов можно использовать число оборотов реакции (TON, мин^{-1}), которое показывает, сколько молей субстрата превращается на 1 моль палладия в мин.

В исследуемых условиях изученные реакции имеют нулевой порядок по субстрату и первый по катализатору и водороду [11]. Для подтверждения протекания процессов в кинетической области использовали критерий Тиле (Φ) [12]:

$$\Phi = R \sqrt{\frac{W}{CD}},$$

где R – средний диаметр частиц катализатора, см, W – скорость реакции, моль/(л с), на линейном участке кинетической кривой, до достижения 10% конверсии, от теоретически рассчитанного для каждого субстрата, C – концентрация субстрата, моль/л, D – коэффициент диффузии, 10^{-5} $\text{см}^2/\text{с}$. Критерий Тиле в проведенных экспериментах оказался существенно меньше 1 ($\Phi = 0.1\text{--}1.3 \times 10^{-5}$), что, безусловно, свидетельствует о протекании реакции в кинетической области.

Продукты реакции гидрирования анализировали на серийном хроматографе модели 3700 с ПИД. Хроматографическая стеклянная колонка диаметром 3 мм и длиной 2000 мм, заполненная лукопреном G-1000 (5%) на хроматоне N-AW-DMCS. Газ-носитель – азот. Температура: испарителя 80–230°C, колонки 50–180°C (в зависимости от анализируемого вещества), расход газа-носителя – 1.6 ± 0.02 л/ч, объем вводимой пробы – 0.5–1 мкл.

Методы исследования. Анализ катализатора методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) проведен на приборе Kratos Axis Ultra DLD, энергия пропускания – 160 эВ (обзорный), 40 эВ (отдельные линии). Для возбуждения фотоэлектронов использовали рентгеновское излучение алюминиевого анода $\text{AlK}\alpha$ ($E = 1486.6$ эВ) при напряжении на трубке 12 кВ и токе эмиссии 20 мА. Вакуум в рабочей камере составил 5×10^{-9} торр. Калибровку фотоэлектронных пиков проводили по линии азота N1s с энергией связи ($E_{\text{св}}$) 400.0 эВ. Ошибка определения $E_{\text{св}} \pm 0.1$ эВ. Анализ образцов методом сканирующей электронной микроскопии выполнен на микроскопе Versa 3D HiVac (производства фирмы “FEI”, США), оснащенный системой двулучевой электронно-ионной микроскопии с катодом полевой эмиссии Шоттки и галлиевым жидкометаллическим ионным источником, энергодисперсионным анализатором EDS (EDAX, EDX), детектором вторичных электронов (STEM), а также уникальным DBS детектором и модулем торможения пучка электронов. Вакуум в рабочей камере составил 6×10^{-9} торр. Ускоряющее напряжение 10 кВ, плотность тока 0.17 нА–0.26 пА, рабочее расстояние 9.8–10.2 мм, увеличение 25000–35000 раз.

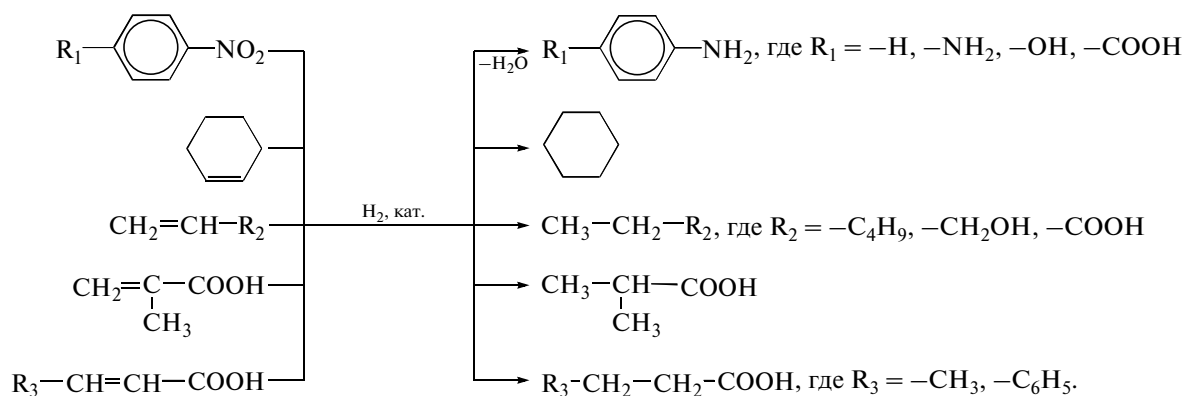
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Получены образцы катализаторов, содержащие 1 мас. % Pd, закрепленного на нанодиамазах и активированном угле марки М200. Содержание Pd в образцах установлено методами РФЭС и EDX анализов и соответствует теоретически рассчитанному. Подробные результаты исследования катализаторов методами РФЭС и EDX анализов приведены в [13].

Сопоставляя результаты анализа катализаторов можно констатировать, что палладий, закрепленный на НА, в процессе реакции с носителя не смывается, тогда, как в случае Pd/C потери металла составили практически 50% от первоначального содержания. По-видимому, это может быть следствием участия азотсодержащих групп НА в процессе закрепления Pd. Действительно, в РФЭС спектрах до и после реакции в присутствии Pd/НА фиксируется присутствие азота, тогда как

в Pd/C этого нет. В Pd/C часть металла (7–9%) находится в местах, недоступных восстановителю и поэтому остается неактивной. После реакции в обоих катализаторах происходит смещение основных пиков как Pd3d_{5/2}, так и Pd3d_{3/2} в сторону больших энергий связи, по-видимому, за счет частичного окисления металлоцентров путем образования поверхностных комплексов с переносом заряда от палладия к субстрату. Кроме того, природа носителя оказывает влияние на энергию связи электронов Pd. В случае НА эта величина на Pd3d_{5/2} уровне составляет 335.0 эВ, тогда как для угля – 335.3 эВ.

Свойства катализаторов были изучены в реакциях гидрирования нитробензола и его *n*-замещенных аналогов (*n*-нитроанилин, *n*-нитрофенол, *n*-нитробензойная кислота), а так же циклогексена, гексена-1, аллилового спирта, акриловой, метакриловой, кротоновой и коричной кислот:



Предложенные субстраты отличаются природой и местоположением восстанавливаемых групп, что позволяет в сопоставимых условиях проследить влияние природы катализатора на кинетические параметры гидрирования, а также изучить влияние заместителя в нитроаренах на скорость восстановления NO₂-группы.

Выбор субстратов обусловлен не только их практической значимостью, но и интересом к изучению механизмов восстановления функциональных групп (–NO₂, >C=C<), отличающихся по природе и местоположению в молекуле, а также влияния заместителя в *para*-положении в молекулах нитроаренов, на примере *n*-нитроанилина, *n*-нитрофенола и *n*-нитробензойной кислоты.

Согласно данным анализа продуктов реакций, полученным с помощью газожидкостной хроматографии, конверсия всех гидрируемых субстратов составила 100%. Побочных продуктов не обнаружено. Результаты гидрирования представлены в табл. 1, 2.

Оказалось, что в реакции гидрирования нитробензола и его *n*-замещенных аналогов (*n*-нитроанилин, *n*-нитрофенол, *n*-нитробензойная кислота) катализатор 1% Pd/НА более активен, чем 1 мас. % Pd/C (табл. 1). По-видимому, группа –NO₂ стерически более доступна для контактных центров катализатора 1% Pd/НА и менее доступна для катализатора 1% Pd/C, что можно объяснить строго упорядоченной наноразмерной структурой НА по сравнению с активированным углем. В последнем носителе имеются поры различного диаметра [6], в которых закрепляется часть палладия, становясь тем самым недоступной молекулам субстрата. Однако, судя по данным РФЭС, доля не восстановившегося палладия не превышает 7–9%.

Наиболее легко для каждого из катализаторов проходит гидрирование нитробензола. В присутствии 1 мас. % Pd/НА константа скорости реакции в 1.5, 2.4 и 2.8 раз выше по сравнению с *n*-нитроанилином, *n*-нитрофенолом и *n*-нитробензойной кислотой соответственно (табл. 1). В случае 1 мас. % Pd/C наблюдается следующая ситуация: константа

Таблица 1. Активность Pd/HA и Pd/C и константа скорости реакции гидрирования ароматических нитросоединений

Субстрат	1 мас. % Pd/HA		1 мас. % Pd/C	
	TON, мин ⁻¹	<i>k</i> , л/(моль с)	TON, мин ⁻¹	<i>k</i> , л/(моль с)
Нитробензол	133.0	788.0	43.4	255.9
<i>n</i> -Нитроанилин	87.7	528.9	40.2	237.6
<i>n</i> -Нитрофенол	56.7	333.9	41.5	246.9
<i>n</i> -Нитробензойная кислота	46.1	280.1	22.8	136.2

Условия реакции: $T = 45^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 0.1$ МПа, 30 мг катализатора, 10 мг NaBH_4 , 10 мл этанола, 1 ммоль субстрата (нитробензол, *n*-нитроанилин, *n*-нитрофенол, *n*-нитробензойная кислота). Ошибка в определении значений константы скорости и числа оборотов реакции не превышает 5%.

Таблица 2. Активность Pd/HA и Pd/C и константа скорости реакции гидрирования ненасыщенных органических соединений

№ п/п	Субстрат	1 мас. % Pd/HA		1 мас. % Pd/C	
		TON, мин ⁻¹	<i>k</i> , л/(моль с)	TON, мин ⁻¹	<i>k</i> , л/(моль с)
1	Циклогексен	49.9	294.2	39.1	236.9
2	Гексен-1	93.7	551.8	60.2	357.5
3	Аллиловый спирт	91.4	538.4	50.3	300.3
4	Акриловая кислота	104.3	625.9	61.3	355.3
5	Метакриловая кислота	49.9	282.3	33.6	201.0
6	Кротоновая кислота	48.7	284.3	26.3	155.6
7	Коричная кислота	33.7	196.6	23.9	140.9

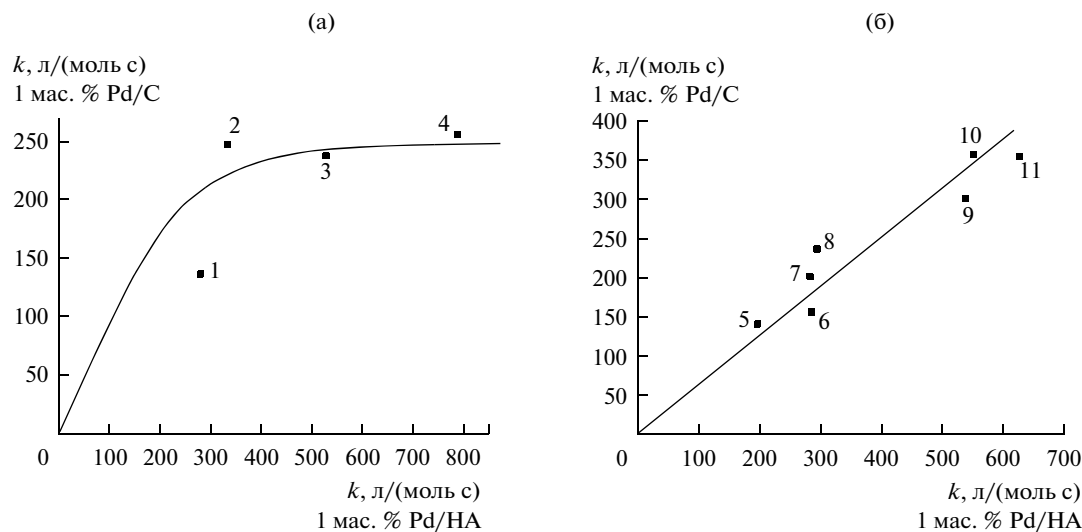
Условия реакции: $T = 45^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 0.1$ МПа, 30 мг катализатора, 10 мг NaBH_4 , 10 мл этанола, 1 ммоль субстрата (циклогексен, гексен-1, аллиловый спирт, акриловая, метакриловая, кротоновая, коричная кислоты).

Ошибка в определении значений константы скорости и числа оборотов реакции не превышает 5%.

скорости реакции восстановления нитрогруппы уменьшается в ряду: нитробензол, *n*-нитрофенол, *n*-нитроанилин > *n*-нитробензойная кислота почти в 2 раза. Этот факт можно объяснить наличием на поверхности активированного угля закрепленных кластеров металла различной природы и геометрии. Влияние донорного заместителя в *para*-положении несущественно отражается на константе скорости гидрирования нитрогруппы, однако введение акцепторного заместителя (карбоксовой группы) снижает ее почти вдвое. На рисунке представлена зависимость констант скоростей реакции гидрирования от природы катализатора 1 мас. % Pd/C и 1 мас. % Pd/HA, построенная в соответствии с возрастанием константы процесса. Константы скоростей гидрирования нитробензола и его *para*-замещенных соединений на катализаторе 1 мас. % Pd/HA в 1.5–3 раза выше, чем на 1 мас. % Pd/C (рисунок а). Кроме того, можно заметить, что чувствительность катализатора 1 мас. % Pd/HA существенно зависит от природы заместителя в *para*-положении. Быстрее

всего протекает реакция восстановления нитробензола, а *n*-нитрофенола и *n*-нитроанилина в 1.5 и 2.5 раза медленней, соответственно. Соединение с карбоксовой группой имеет самую низкую константу скорости. Для катализатора на подложке из активированного угля на константу протекания реакции повлияла лишь природа заместителя. Так *n*-нитробензойная кислота имеет константу скорости в 1.5 ниже, чем для нитробензола или его *para*-замещенных соединений с донорными заместителями. Этот факт говорит о том, что в зависимости от природы субстрата для данных катализаторов, лимитирующие стадии процесса восстановления нитрогруппы могут быть различными. Природа заместителя, может оказывать влияние на механизм восстановления, а размер заместителя накладывает стерические ограничения при подходе молекулы к каталитическому центру.

В целом можно констатировать, что катализатор на основе активированного угля в 1.5–2.8 раза менее чувствителен к изменению природы субстрата, чем 1 мас. % Pd/HA (табл. 1).



Зависимость константы скорости реакции гидрирования на 1 мас. % Pd/C от константы скорости реакции на 1 мас. % Pd/HA: (а) 1 – *n*-нитробензойная кислота, 2 – *n*-нитроанилин, 3 – *n*-нитрофенол, 4 – нитробензол, 5 – коричная кислота, 6 – метакриловая кислота, 7 – кротоновая кислота, (б) 8 – циклогексен, 9 – аллиловый спирт, 10 – гексен-1, 11 – акриловая кислота.

Линейная зависимость в случае восстановления кратной связи соединений с различными функциональными заместителями (рис. б) говорит о сохранении механизма гидрогенизации при изменении природы носителя Pd. Все точки корреляции находятся в доверительном интервале 95%. Стандартный коэффициент корреляции по Пирсону (R) составляет 0.95.

В реакции гидрирования непредельных органических соединений (циклогексен, гексен-1, аллиловый спирт, акриловая, метакриловая, кротоновая и коричная кислоты) оказалось, что 1 мас. % Pd/HA более активен, чем 1 мас. % Pd/C в 1.3–1.8 раз (табл. 2). По-видимому, решающим фактором, определяющим скорость восстановления кратной связи, является ее пространственное расположение. Соединения с наиболее стерически доступной кратной связью: акриловая кислота, аллиловый спирт и гексен-1 (табл. 2, п. 2–4) подвергаются гидрогенизации значительно быстрее по сравнению со стерически заслоненной кратной связью в метакриловой, кротоновой и коричной кислотах (табл. 2, п. 5–7) в 2–3 раза для катализатора 1 мас. % Pd/HA и в 1.8–2.6 раза для 1 мас. % Pd/C. Кроме того, в последних соединениях присутствует карбоксильная группа, которая уменьшает электронную плотность на кратной связи. Непредельное циклическое соединение занимает промежуточное положение в этом ряду субстратов и восстанавливается до циклогексана в 1.3–1.5 раза хуже, чем соединения 2–4 и в 1.2–1.6 раза лучше соединений 5–7 в присутствии катализатора 1 мас. % Pd/C (табл. 2). В случае 1 мас. % Pd/HA число оборотов реакции для циклогексена, метакриловой и кротоновой кис-

лот имеет близкие значения (табл. 2, п. 1, 5 и 6). Можно предположить, что кратная связь циклоалкена, имеющего форму полукресла [14] также труднодоступна каталитическим центрам, как и заслоненная метильной и карбоксильной группами кратная связь метакриловой кислоты.

Таким образом, 1 мас. % Pd/HA может быть использован в качестве катализатора в реакциях гидрирования разнообразных органических соединений (нитросоединений, ненасыщенных углеводородов, спиртов и кислот). Показано, что механизм восстановления непредельных соединений сохраняется при переходе от катализатора на активированном угле к нанодиамам, тогда как при гидрировании нитросоединений механизм реакции, по-видимому, определяется природой катализатора. При гидрировании $>C=C<$ -связи ее природа играет важную роль: чем она более доступна и открыта, тем выше скорость процесса для обоих катализаторов. Активность металла в каталитических системах на нанодиамах выше, чем на активированном угле в 1.4–1.7 раза в гидрировании непредельных субстратов и в 2–3 раза в реакции восстановления нитрогруппы в нитробензоле и его *para*-замещенных аналогах. Возможно, это объясняется тем, что в случае HA палладий более восстановлен: энергия связи на $Pd3d_{5/2}$ уровне составляет 335.0 эВ, тогда как для угля – 335.3 эВ.

Авторы статьи выражают благодарность Вершину Н.Н., Бакаеву В.А. и Ефимову О.Н. (ИПХФ РАН, г. Черноголовка) за помощь в приготовлении образца Pd/HA.

Работа поддержана грантом РФФИ № 12-03-97546-р_центр_а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вершинин Н.Н., Алейников Н.Н., Бакаев В.А., Ефимов О.Н. // Российские нанотехнологии. 2008. № 5–6. С. 39.
2. Вершинин Н.Н., Ефимов О.Н. // Патент РФ № 2348090. 2009.
3. Verшинin N.N., Efimov O.N., Bakaev V.A., Korobov I.I., Gusev A.L., Aleksenskiy A.E., Vul' A.Ya. // 9th Biennial Int. Workshop "Fullerenes and Atomic Clusters". Book of Abstracts. SPb, 2009. P. 239.
4. Ефимов О.Н., Вершинин Н.Н., Тацкий В.Ф., Гусев А.Л., Гольдшлегер Н.Ф. // Альтернативная энергетика и экология. 2007. № 6. С. 98.
5. Локтева Е.С., Голубина Е.В., Качевский С.А., Харланов А.Н., Ерохин А.В., Лунин В.В. // Кинетика и катализ. 2011. Т. 52. № 1. С. 149.
6. Качевский С.А., Голубина Е.В., Локтева Е.С., Лунин В.В. // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 6. С. 998.
7. Golubina E.V., Kachevsky S.A., Lokteva E.S., Lunin V.V., Canton P., Tundo P. // Mendeleev Communications. 2009. V. 19. № 3. P. 133.
8. Golubina E.V., Lokteva E.S., Majouga A.G., Lobanov M.V., Lunin V.V. // Diamond and Related Materials. 2011. V. 20. № 7. P. 960.
9. Magdalinova N.A., Kalmykov P.A., Klyuev M.V. // Petrol. Chemistry. 2012. V. 52. № 5. P. 299.
10. Magdalinova N.A., Klyuev M.V., Kalmykov P.A. // Russian J. General Chemistry. 2014. V. 84. Issue 1. P. 33–39.
11. Клюев М.В. Каталитический синтез аминов гидрированием и гидроаминированием: дис. ... докт. хим. наук. М., 1991. 368 с.
12. Березин И.В., Клесов А.А. Практический курс химической и ферментативной кинетики. М.: Изд. МГУ. 1976. с. 265.
13. Kalmykov P.A., Magdalinova N.A., Klyuev M.V. // XII Int. Conf. "NANO 2014". July 13–18, 2014. Moscow, Book of abstracts. M., 2014. P. 1030.
14. Илюел Э. Стереохимия соединений углерода. М.: Мир. 1965. С. 460.