

УДК 546.57:544.473-039.63

Катализ наночастицами серебра реакции жидкофазного радикально-цепного окисления кумола молекулярным кислородом

И. А. Опейда, А. Р. Киця, Л. И. Базыляк, Е. И. Побигун

Отделение физико-химии горючих ископаемых Института физико-органической химии и углехимии им. Л. М. Литвиненко НАН Украины
ул. Научная, 3а, Львов 79053, Украина. E-mail: opeida_i@yahoo.co.uk

Исследована реакция иницированного жидкофазного радикально-цепного окисления кумола молекулярным кислородом при 70 °С в присутствии микро- и наночастиц серебра. Установлено, что добавление в реакционную смесь серебряных микро- и наночастиц в количестве 10 мг/мл ускоряет реакцию. Обнаружен значительный каталитический эффект наночастиц серебра в сравнении с их микрочастицами. С использованием метода ингибиторов показана радикальная природа процесса и предложена схема каталитического действия наночастиц серебра в реакциях окисления субстратов молекулярным кислородом.

Ключевые слова: наночастицы серебра, катализ, окисление, молекулярный кислород.

Процессы окисления лежат в основе технологий получения многих широко используемых полезных химических соединений: адипиновая, терефталевая и изофталевая кислоты, малеиновый и фталевый ангидриды, фенол, гидропероксид кумола, промышленные спирты и органические перекиси и др. [1]. Молекулярный кислород является идеальным окислителем из-за своей доступности, невысокой цены и экологической безопасности. Основными катализаторами здесь являются соли переходных металлов. Однако такие катализаторы активны при температурах выше 100 °С [2, 3], где многие кислородные производные легко окисляются. В последнее время возросли требования к процессам с точки зрения их соответствия принципам зеленой химии [4]. Относительно жесткие условия, плохая селективность, токсичность солей металлов, сложность их выделения и регенерации не вполне отвечают таким требованиям. Более удобными являются гетерогенные катализаторы с высокой удельной площадью и высокой активностью, поскольку по сравнению с гомогенными катализаторами такие катализаторы легко выделяются из реакционной смеси и подлежат регенерации и повторному использованию [5]. Одной из задач остается поиск катализаторов, позволяющих провести процесс в мягких условиях с целью предотвращения разложения или дальнейшего окисления

образующихся высокореакционных соединений (например, гидропероксидов).

В последнее время потенциальной альтернативой гомогенному катализу рассматривается нанокатализ [6]. В качестве катализаторов процессов жидкофазного окисления исследованы некоторые наноструктуры, в частности наночастицы металлов [7, 8]. Особенно много работ посвящено изучению каталитических свойств наночастиц золота (AuNP), которые проявили высокую активность; несколько менее эффективно, чем AuNP, действуют нанесенные на подложку наночастицы серебра (AgNP) [9]. Вместе с тем следует заметить установленные особенности нанокатализа — одни и те же по химическому составу наночастицы могут быть получены не только различными химическими (очень многочисленными), но и физическими или механическими способами, и в каждом случае свойства частиц зависят от способа приготовления, очистки, подкладки, способа нанесения на нее, стабилизации в конкретных условиях применения.

Цель настоящей работы — исследование каталитического действия полученных методом восстановления металлических наночастиц серебра в реакции окисления молекулярным кислородом в мягких условиях. В качестве субстрата для изучения каталитической активности синтезированных наночастиц в окислении молекулярным кислородом избран ку-

мол, кинетика окисления которого в гидропероксид детально изучена [10]. Кроме того, эта реакция является важной стадией крупнотоннажного промышленного процесса получения фенола. Поэтому поиск катализаторов с целью снижения температуры процесса и повышения его производительности с сохранением высокой селективности по гидропероксиду имеет важное значение [11].

Экспериментальная часть

Микрочастицы серебра (AgMP) получали восстановлением нитрата серебра гидразином в водной среде в отсутствие поверхностно-активных веществ. Наночастицы серебра синтезированы в водной среде восстановлением нитрата серебра гидразином в присутствии бутилметакрилата в качестве модификатора поверхности по методике [12]. После синтеза образовавшиеся AgMP и AgNP выделяли из реакционной среды центрифугированием при 3000 мин^{-1} , промывали избытком дистиллированной воды и высушивали при $90 \text{ }^\circ\text{C}$. Полученные частицы исследованы с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) EVO-40XVP («Carl Zeiss») (ускоряющее напряжение $0,2\text{—}30 \text{ кВ}$, кратность увеличения $7\text{—}1000000$, материал катода вольфрам) с системой энергодисперсионного рентгеновского микроанализа INCA Energy 350 (с опцией количественного анализа элементов в диапазоне от бора до плутония). Установлено (рис. 1, а), что средний размер микрочастиц составляет $1,0 \pm 0,5 \text{ мкм}$, а размер наночастиц серебра составляет $<100 \text{ нм}$ (рис. 1, б). По данным энергодисперсионного анализа чистота полученного продукта составляла не менее 98 \% мас. по серебру.

Каталитическую активность микро- и наночастиц серебра изучали на примере реакции инициированного окисления кумола молекулярным кислородом в отсутствие растворителя с использованием установки, аналогичной описанной в работе [13], при давлении кислорода 730 мм рт. ст. В термостабируемый реактор объемом 5 мл , оборудованный магнитной мешалкой и соединенный с наполненной кислородом газовой бюреткой, помещали 1 мл исследуемого раствора с добавкой 10 мг порошка AgMP или AgNP и фиксировали объем поглощенного кислорода. Для построения кинетической кривой объем кислорода приводили к стандартным условиям (760 мм рт. ст. , 273 К). Как инициатор реакции окисления кумола использовали азобисдиизобутиронитрил (AIBN) при его начальной концентрации $0,05 \text{ моль/л}$. Реакцию проводили при $70 \text{ }^\circ\text{C}$.

Кинетику распада AIBN в бензоле при $70 \text{ }^\circ\text{C}$ исследовали по выделению азота с использованием волюмометрической установки, описанной выше.

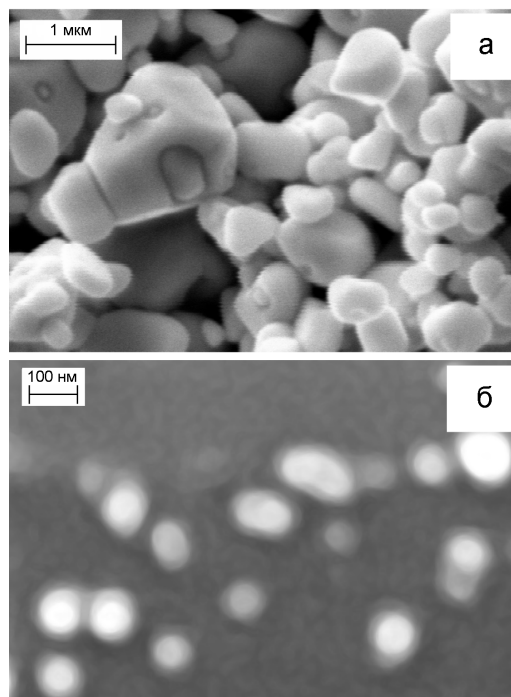


Рис. 1. СЭМ-изображения синтезированных микро- (а) и наночастиц (б) серебра.

Объем выделенного азота приводили к стандартным условиям (760 мм рт. ст. , 273 К), и в соответствии со стехиометрическим уравнением рассчитывали изменение концентрации AIBN в условиях нашего эксперимента.

Результаты и обсуждение

Кинетические кривые поглощения кислорода при разных условиях проведения реакции представлены на рис. 2. Важно отметить, что независимо от наличия или отсутствия микро- или наночастиц серебра при $70 \text{ }^\circ\text{C}$ в реакторе, где находится чистый кумол (т. е. отсутствует инициатор), не наблюдается поглощения кислорода реакционной смесью, т. е. кумол в этих условиях молекулярным кислородом не окисляется (рис. 2, кривая 1). Вместе с тем окисление кумола наблюдается в системах, содержащих низкотемпературный инициатор AIBN, а также AIBN и AgNP или AgMP (рис. 2, кривые 2—4). В присутствии инициатора, т. е. в условиях инициированного окисления, добавление частиц серебра в реакционную среду существенно ускоряет процесс поглощения кислорода. Так, при добавлении микрочастиц AgMP скорость окисления возрастает в $1,2$ раза, а при прибавлении наночастиц AgNP — в 3 раза. Каталитический эффект — рост скорости окисления — наблюдается при добавлении AgNP в количестве $10 \text{ мг}\cdot\text{мл}^{-1}$. Полученные данные показывают также,

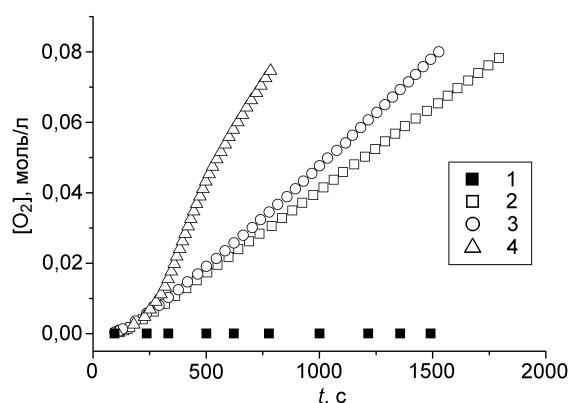


Рис. 2. Кинетические кривые поглощения кислорода кумолом при 70 °С в присутствии AgNP (1), AIBN (2), AIBN и 10 мг·мл⁻¹ AgMP (3), а также AIBN и 10 мг·мл⁻¹ AgNP (4).

что существенным является влияние размера частиц катализатора на кинетику окисления кумола молекулярным кислородом (рис. 2): уменьшение размера частиц серебра от микро- до нанодиапазона ускоряет процесс почти втрое при одинаковом весовом содержании в реакционной смеси частиц серебра (10 мг·мл⁻¹) — 1,65·10⁻⁴ и 0,59·10⁻⁴ моль·л⁻¹·с⁻¹ для нано- и микрочастиц серебра соответственно.

В настоящее время существует две точки зрения на механизм действия нанокатализаторов в процессах окисления органических веществ молекулярным кислородом. В одном случае [14—16] рассматриваются модели, основанные на радикально-цепном механизме, в другом [17, 18] — радикальный механизм исключается. В частности, для катализа металлами жидкофазного окисления молекулярным кислородом предполагается механизм дегидрирования, состоящий на первом этапе из гидридного отрыва с образованием гидрида металла, и на второй стадии — окисления [19].

Сильным аргументом в пользу наличия или отсутствия радикально-цепного механизма обычно является результат действия ингибиторов в процессе окисления. Этот прием использован в работе [9], где 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метоксифенол был добавлен через 1 ч после начала реакции с целью изолирования свободнорадикальных частиц в реакционной среде.

О радикально-цепном механизме окисления молекулярным кислородом свидетельствует также результат, полученный нами при изучении кинетики окисления кумола, катализированного наночастицами серебра, при добавлении в систему ингибитора радикально-цепных процессов. После добавления в развитую реакцию 3,4-диметилфенола, не являющегося самым сильным из ингибиторов, реакция останавливается и в дальнейшем не наблюдается

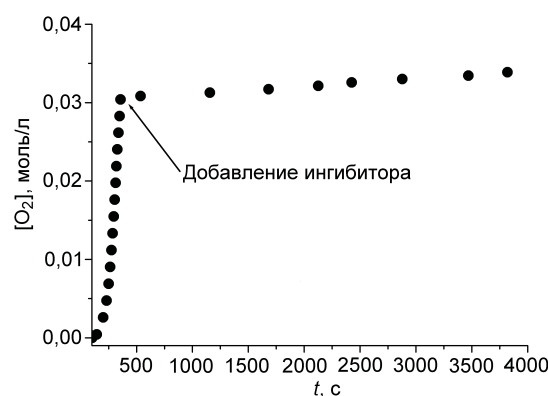
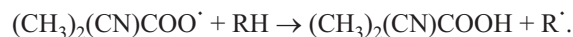
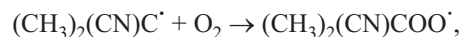
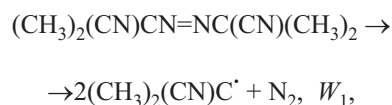


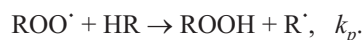
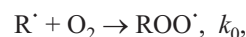
Рис. 3. Действие ингибитора (3,4-диметилфенола) в процессе каталитического окисления кумола при 70 °С. Условия проведения эксперимента: [AIBN] = 0,05 моль/л, [AgNP] = 20 мг/мл, [Inh] = 1 моль/л.

поглощение кислорода (рис. 3) в течение длительного времени проведения реакции. Такие результаты показывают, что при 70 °С в катализируемом AgNP окислении кумола молекулярным кислородом свободные радикалы действительно участвуют в реакциях продолжения цепи.

Вывод о том, что в присутствии наночастиц серебра процесс сохраняет признаки радикально-цепного, позволяет при рассмотрении экспериментальных данных по кинетике реакции в основу схемы катализа наночастицами окисления кумола положить классическую схему жидкофазного инициированного окисления кумола (RH), где стадия инициирования с учетом малой вероятности при этой температуре реакции кислорода с молекулой кумола или распада гидропероксида может быть представлена следующим образом:



Стадия продолжения цепи:



Стадия обрыва цепи:



Скорость распада AIBN в присутствии микро- и наночастиц серебра

Катализатор	$-\frac{d[AIBN]}{dt} \cdot 10^6, \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
Без катализатора	4,1
Микрочастицы Ag, 10 мг/мл	4,2
Наночастицы Ag, 10 мг/мл	3,9

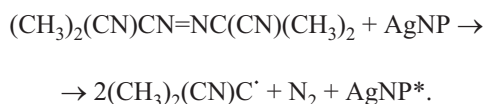
Рассмотрим более детально возможное действие нанокатализатора в каждой из стадий. Катализаторы, являющиеся солями переходных металлов, действуют в стадии иницирования цепей по реакции с гидроперекисью, активируют кислород или молекулу субстрата [2, 3]. То, что в наших условиях наночастицы не катализируют окисление кумола в отсутствие инициатора, позволяет пренебречь следующими реакциями, приводящими к образованию активных радикалов: $\text{AgNP} + \text{RH}$ и $\text{AgNP} + \text{RH} + \text{O}_2$.

Известно [20, 21], что наночастицы Au и Ag способны катализировать распад гидропероксида по механизму Фентона. Поэтому при анализе механизма катализа рассматривают возможность адсорбции гидропероксида на поверхности NP и дальнейшего расщепления по Фентону, что приводит к образованию RO^\cdot и HO^\cdot :



В нашем случае, поскольку мы изучаем реакцию окисления в самом начале, при низких степенях превращения, вклад этой реакции будет низок из-за очень малых концентраций гидропероксида. Кроме этого, в нашем случае характер кинетической кривой поглощения кислорода свидетельствует об отсутствии автокатализа, который наблюдался бы при развитии процесса, т. е. при увеличении концентрации гидропероксида, который здесь является основным продуктом.

То, что при распаде инициатора, приводящем к образованию радикалов, выделяется азот, использовано нами для оценки возможного влияния нанокатализатора на распад инициатора, в результате которого может увеличиваться скорость реакции за счет дополнительного образования радикалов из молекул инициатора:



С использованием волюмометрического метода нами исследована кинетика распада AIBN в среде бензола при 70 °С в присутствии микро- и наночастиц серебра (таблица). Концентрация частиц во всех случаях составляла 10 мг/мл, $[\text{AIBN}] = 0,1$ моль/л.

Как видно из данных таблицы, во всех случаях значения скорости распада AIBN близки и находятся в пределах $(3,9 \div 4,2) \cdot 10^{-6}$ моль \cdot л $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$. Оцененное по этим данным среднее значение константы скорости распада AIBN составляет $4,0 \cdot 10^{-5}$ с $^{-1}$, что близко к литературным данным. Значение константы скорости разложения AIBN в ксилоле, оцененное по данным, приведенным в работе [20], составляет $4,2 \cdot 10^{-5}$ с $^{-1}$.

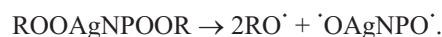
Таким образом, с высокой степенью вероятности можно предположить, что исследованные нанокатализаторы не влияют на реакцию разложения AIBN.

Полученные нами данные показывают, что каталитический эффект наночастиц серебра в процессе жидкофазного иницированного окисления кумола молекулярным кислородом может быть объяснен реакциями, в которых принимают участие O-центрированные радикалы с поверхностью катализатора. Известно, что они быстро адсорбируются на поверхности и при этом предполагается [21–23] образование аддукта типа пероксильный радикал — $\text{AuNP}(\text{ROO}^\cdot\text{AuNP})$. В случае наночастиц серебра логично допустить образование подобного аддукта $\text{ROO}^\cdot\text{AgNP}$. Этот аддукт затем может вступать в реакции продолжения или обрыва цепи с образованием дикумилпероксида (ROOR) или других нерадикальных продуктов:



Это может привести к катализу, если будут выполняться следующие соотношения между константами скорости отдельных стадий: $k_{p,\text{Add}} > k_p$, или к ингибированию при соотношении $k_{t,\text{Add}} < k_t$.

Вероятным является образование радикалов на поверхности наночастиц по реакциям



Таким образом, нами обнаружено, что каталитическое действие наночастиц серебра в процессе окисления кумола молекулярным кислородом на его начальной стадии проявляется лишь в присутствии инициатора. Размеры частиц серебра существенно влияют на их каталитические свойства в реакции окисления. Наночастицы серебра не влияют на ста-

дію розкладання ініціатора — азобисдиізобутиро-
нитрила. Отримані ефекти знаходять пояснення в
припущенні про наявність аддуктів пероксильних
радикалів з наночастицями, які потім при-
ймають участь в стадіях росту або обрива ланки,
що, однак, вимагає більш суворих доказів.

Робота виконана при фінансовій підтримці
Державного фонду фундаментальних дослід-
вань (проект № 20440).

Література

1. *Weissermel K., Arpe K. J.* Industrial organic chemistry. — Darmstadt : Wiley, 2003.
2. *Shi Zh., Zhang Ch., Tanga C., Jiao N.* // Chem. Soc. Rev. — 2012. — **41**. — P. 3381—3430.
3. *Sheldon R. A., Dakka J.* // Catal. Today. — 1994. — **19**. — P. 215—246.
4. *Походенко В. Д., Павлицук В. В.* // Теорет. і експерим. хімія. — 2002. — **38**, № 2. — С. 67—83. — [Theor. Exp. Chem. — 2002. — **38**, № 2. — P. 69—88 (Engl. Transl.)].
5. *Zhenyan P., Li H., Yunxiang Q., et al.* // Chin. J. Catal. — 2011. — **32**. — P. 428.
6. *Стрижак П. Є.* // Вісн. НАН України. — 2014. — **7**. — С. 16—24.
7. *Dimitratos N., Lopez-Sanchez J. A., Hutchings G. J.* // Chem. Sci. — 2011. — **3**. — P. 20.
8. *Astruc D.* Nanoparticles and catalysis. — Weinheim : Wiley, 2008.
9. *Crites C. O. L., Hallett-Tapley G. L., Frenette M., et al.* // ACS Catal. — 2013. — **3**, N 9. — P. 2062—2071.
10. *Кучер Р. В., Онейда І. А.* Соокислення органічних речовин в рідкій фазі. — К. : Наук. думка, 1989.
11. *Centi G., Perathoner S., Trifiro F.* Sustainable industrial chemistry. — Wiley : Weinheim, 2009.
12. *Базиліяк Л.* // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. — 2016. — **57**. — С. 440—450.
13. *Kasperczyk K., Orlinska B., Zawadiak J.* // Open Chemistry. — 2014. — **12**, N 11. — P. 1176—1182.
14. *Davis S. E., Ide M. S., Davis R. J.* // Green Chem. — 2013. — **15**. — P. 17—45.
15. *Yamaguchi K., Mizuno N.* // Angew. Chem. Int. Ed. — 2002. — **41**. — P. 4538—4541.
16. *Калишин Е. Ю., Бычко І. Б., Каменева Т. М. і др.* // Теорет. і експерим. хімія. — 2014. — **50**, № 5. — С. 299—304. — [Theor. Exp. Chem. — 2014. — **50**, N 5. — P. 304—310 (Engl. Transl.)].
17. *Savara A., Chan-Thaw C. E., Rossetti I., et al.* // Chem. Cat. Chem. — 2014. — **6**. — P. 3464—3473.
18. *Besson M., Gallezot P.* // Catal. Today. — 2000. — **57**. — P. 127—141.
19. *Jones A. M., Garg S., He D., et al.* // Environ. Sci. Technol. — 2011. — **45**. — P. 1428—1434.
20. *Denisov E. T., Denisova T. G., Pokidova N. S.* Handbook of free radical initiators. — New Jersey: Wiley, 2003.
21. *Navalon S., Martin R., Alvaro M., Garcia H.* // Angew. Chem. Int. Ed. — 2010. — **49**. — P. 8403—8407.
22. *Della Pina C., Falletta E., Prati L., Rossi M.* // Chem. Soc. Rev. — 2008. — **37**, N 9. — P. 2077—2095.
23. *Aprile C., Corma A., Domine M. E., et al.* // J. Catal. — 2009. — **264**. — P. 44—53.

Поступила в редакцію 27 жовтня 2016 г.

В остаточному варіанті 10 листопада 2016 г.

Каталіз наночастицями срібла реакції рідиннофазного радикально-ланцюгового окиснення кумолу молекулярним киснем

Й. О. Онейда, А. Р. Киця, Л. І. Базиліяк, О. І. Побігун

Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглекислотної хімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України
вул. Наукова, 3а, Львів 79053, Україна. E-mail: oreida_i@yahoo.co.uk

Досліджено реакцію ініційованого рідиннофазного радикально-ланцюгового окиснення кумолу молекулярним киснем при 70 °С в присутності мікро- і наночастинок срібла. Встановлено, що додавання в реакційну суміш срібних мікро- і наночастинок у кількості 10 мг/мл прискорює реакцію. Знайдено значний каталітичний ефект наночастинок срібла у порівнянні з їх мікрочастинами. З використанням методу інгібіторів показано радикальну природу процесу і запропоновано схему каталітичної дії наночастинок срібла в реакціях окиснення субстратів молекулярним киснем.

Ключові слова: наночастинок срібла, каталіз, окиснення, молекулярний кисень.

Catalysis by Silver Nanoparticles the Liquid Phase Radical Chain Oxidation of Cumene by Molecular Oxygen

I. A. Opeida, A. R. Kytsya, L. I. Bazylyak, O. I. Pobigun

Department of Physical Chemistry of Fossil Fuels of the L. M. Lytvynenko Institute of Physical-Organic Chemistry and Coal Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine
Vul. Naukova, 3a, Lviv 79053, Ukraine. E-mail: opeida_i@yahoo.co.uk

The reaction of initiated liquid-phase radical chain oxidation of cumene with molecular oxygen at 70 °C in the presence of micro- and nanoparticles of silver was studied. It was shown that the addition of silver micro- and nanoparticle (10 mg/mL) into the reaction mixture accelerates the reaction. Significant catalytic effect of silver nanoparticles in comparison with the microparticles was found. Using the method of inhibitors the radical nature of the process was established and the scheme of the catalytic action of silver nanoparticles in the oxidation of substrates by molecular oxygen was proposed.

Key words: silver nanoparticles, catalysis, oxidation, molecular oxygen.