УДК 546.26-162:544.478

DOI: 10.21779/2542-0321-2017-32-1-48-53

М.В. Клюев, Н.А. Магдалинова, П.А. Калмыков

Металлсодержащие углеродные наноматериалы как катализаторы реакции гидрирования нитробензола

Ивановский государственный университет; Россия, Ивановская обл., 153002, ул. Ермака, 39; klyuev@inbox.ru, mn2408@mail.ru

На основе углеродных наноматериалов (наноалмазы, многослойные нанотрубки, нановолокна, оксид графита) синтезированы платино- и палладийсодержащие катализаторы. Для сравнения каталитических свойств использовали коммерческий катализатор 20 мас. % Pt/C марки Е-ТЕК, 1 мас. % Pd-ПЭГ-6000/ZnO (ПЭГ – полиэтиленгликоль с молекулярной массой 6000), полученный в АО «Институт органического катализа и электрохимии» им. Д. В. Сокольского, г. Алматы, Республика Казахстан и приготовленный нами 1 мас. % палладий на активированном угле марки РНО М200. Уголь, производства компании *Еврокарб* (Великобритания), был получен из скорлупы кокосового ореха. С применением комплекса физико-химических методов анализа определен качественный и количественный состав катализаторов, доказано закрепление металлов на поверхности всех исследуемых носителей, по-видимому, за счет функциональных групп. Показано, что активные центры катализаторов представляют собой кластеры Pd⁰ размером 3–8 нм. В модельной реакции гидрирования нитробензола в мягких условиях (растворитель – этанол, температура – 45 °С, давление водорода – 1 атм) в рамках одной экспериментальной установки проведено сравнение активности, селективности и стабильности полученных металлсодержащих материалов. Все синтезированные платино- и палладийсодержащие катализаторы оказались активными в указанном процессе. Выход целевого продукта по данным газожидкостной хроматографии составил 100 %. Побочных продуктов не обнаружено. Изучение стабильности катализаторов в гидрировании последовательно пяти порций нитробензола без отделения катализатора и продуктов реакции показало, что металлсодержащие углеродные наноматериалы существенно стабильнее, чем традиционный 1 мас. % Pd/C, а наиболее эффективны катализаторы с меньшим массовым содержанием платины или палладия на основе наноалмазов.

Ключевые слова: *катализаторы, углеродные наноматериалы, углеродные нановолокна, углеродные нанотрубки, наноалмазы, гидрирование, нитробензол.*

Введение

Создание новых высокоактивных и эффективных катализаторов – одна из актуальных и практически значимых проблем, поскольку более чем 90 % процессов в современной химической промышленности являются каталитическими. Основные требования, предъявляемые к катализаторам, которые используются в промышленных процессах, можно сформулировать так: экономичность, энергоэффективность и экологичность, которые в свою очередь определяются следующими параметрами: активность, селективность и стабильность (или время жизни).

Активной частью большинства катализаторов, в т. ч. процессов гидрогенизации, являются металлоцентры, представляющие собой частицы металлов, связанные с носителем, который не является инертным и тоже участвует в каталитических превращениях, связанных, например, с координацией молекул субстрата на металлоцентрах. Поэтому размеры и природа металлоцентров, а также их доступность молекулам превращаемых соединений – важные составляющие, определяющие активность и селективность катализаторов.

За последние несколько лет появилось большое количество статей (часть из которых обобщена нами в монографии [1]), посвященных получению и исследованию нового поколения катализаторов, представляющих собой наноразмерные частицы металлов и/или их соединений, тем или иным способом связанные с углеродными наноматериалами (фуллерены и фуллереновая сажа, углеродные нанотрубки (УНТ) и нановолокна (УНВ), графеноподобные материалы, наноалмазы (НА)). Такие новые материалы могут быть использованы в качестве катализаторов реакций органического синтеза, в т. ч. гидрировании, гидрогенизационном аминировании, гидродегалогенировании, кросс-сочетании и др.

Нами последние несколько лет ведутся работы по синтезу платино- и палладийсодержащих катализаторов на основе углеродных наноматериалов (фуллереновая чернь, УНТ, УНВ, НА, оксид графита) и изучению их активности, селективности и стабильности в реакциях гидрогенизации (гидрирование, гидрогенизационное аминирование, гидродегалогенирование).

Экспериментальная часть

Приготовление образцов. Для закрепления кластеров Pt к предварительно обработанным окислителями и ультразвуком многослойным нанотрубкам и нановолокнам прибавляли раствор $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (концентрация платины до 4 г/л-1), 10 мл муравьиной кислоты и раствор карбоната натрия (~10 г в 50 мл воды) [1].

Синтез наноалмазов, содержащих Pd или Pt, осуществляли по методу, описанному в патенте [2] и в работе [1]. Были использованы детонационные наноалмазы с удельной поверхностью 307...314 м²·г⁻¹ (средний размер кристаллического алмазного ядра частиц НА около 4 нм) и суммарным содержанием неуглеродных примесей не более 0.5 вес. %. Затем образцы Pd- и Pt-содержащих наноалмазов перемешивали с активированным углем в соотношении 180 мг: 820 мг (общий вес 1 г).

Оксид графита (ОГ) получали модифицированным методом Хаммерса и Оффемана [3] и функционализировали этилендиамином (ЭДА) для снижения агрегации графеновых листов [4–7]. Закрепление металла проводили путем обработки суспензии функционализированного оксида графита в этаноле спиртовым раствором PdCl_2 с последующим восстановлением тетрагидроборатом натрия [8].

Для сравнения каталитических свойств использовали коммерческий катализатор 20 % Pt/C марки Е-ТЕК, 1 мас. % Pd-ПЭГ-6000/ ZnO , полученный по методике [9] в АО «Институт органического катализа и электрохимии» им. Д.В. Сокольского, г. Алматы, Республика Казахстан, а также 1 мас. % Pd/C, полученный по методике, описанной в [2], на основе активированного угля марки РНО М200 (изготовленного на основе скорлупы кокосового ореха компанией «Еврокарб» (Великобритания)).

Методика гидрирования. Реакцию гидрирования нитробензола 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 NaBH_4 , проводили активацию в течение 10 мин, затем в токе водорода вносили 1 ммоль субстрата (нитробензол) и вели гидрирование при $T = 45\text{ }^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 0.1\text{ МПа}$. При изучении влияния тетрагидробората натрия (NaBH_4) на скорость гидрирования количество восстановителя варьировали от 0 до 25 мг.

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 минуту.

В исследуемых условиях изученные реакции имеют нулевой порядок по субстрату и первый по катализатору и водороду. Для подтверждения протекания процессов в кинетической области использовали критерий Тиле (Φ) [10]:

$$\Phi = R \sqrt{\frac{W}{C \cdot D}},$$

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 см²/с. Критерий Тиле в проведенных экспериментах оказался существенно меньше 1 ($\Phi = 5.4 \cdot 10^{-6} - 1.9 \cdot 10^{-5}$), что, безусловно, свидетельствует о протекании реакции в кинетической области.

Методы исследования. Строение и состав синтезированных металлсодержащих углеродных наноматериалов были исследованы комплексом физико-химических методов [1, 8]: микрорентгеновский анализ, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, инфракрасная спектроскопия, окислительная термогравиметрия.

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

Результаты и их обсуждение

Полученные катализаторы были исследованы комплексом физико-химических методов анализа. С помощью сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, рентгенофазового анализа и окислительной термогравиметрии было определено количество металла в катализаторах и установлена морфология частиц. Показано, что частицы платины и палладия прочно закреплены на поверхности носителей и имеют нанометровый размер (табл.). По данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии доказано, что активной формой металла в катализаторах является нуль-валентный палладий, вне зависимости от типа носителя. Результаты проведенных анализов подробно представлены в работах [1, 8].

Таблица. Гидрирование нитробензола на Pt- и Pd-содержащих катализаторах

№ п/п	Pt-содержащие катализаторы	D*, нм	TON, мин ⁻¹	№ п/п	Pd-содержащие катализаторы	D, нм	TON, мин ⁻¹
1	5 мас. % Pt/HA	5	29.2	8	1 мас. % Pd/HA	5	133.0
2	10 мас. % Pt/HA	5	12.3	9	10 мас. % Pd/HA	5	89.6
3	15 мас. % Pt/HA	5	42.2	10	15 мас. % Pd/HA	5	65.0
4	20 мас. % Pt/HA	5	32.2	11	8.3 мас. % Pd/ОГ + ЭДА	3–6	14.5
5	4.4 мас. % Pt/УНТ	6–8	14.6	12	5 мас. % Pd/ОГ + ЭДА	3–6	13.3

6	19 мас. % Pt/УНВ	5–7	23.7	13	1 мас. % Pd-ПЭГ-6000/ZnO	3–8	109.1
7	20 мас. % Pt/C (Е-ТЕК)	2.5	11.2	14	1 мас. % Pd/C	-	43.4

Примечание. *D – средний размер частиц металла.

Условия реакции: $T = 45\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 0.1\text{ МПа}$, 30 мг катализатора, 10 мг NaBH_4 , 10 мл этанола, 1 ммоль нитробензола. Ошибка в определении значений числа оборотов реакции (TON) не превышает 4–5 %.

В таблице представлены результаты гидрирования нитробензола в одинаковых условиях на различных платино- и палладийсодержащих катализаторах. Видно, что более высокую каталитическую активность (т. е. TON) имеют Pt- и Pd-наноматериалы (Pt/НА и Pd/НА) (табл., поз. 1–4 и поз. 8–10 соответственно) по сравнению с коммерческим катализатором 20 мас. % Pt/C марки Е-ТЕК (поз. 7) и обычным 1 мас. % Pd/C (поз. 14) соответственно. Pt/НА также превосходит по активности платиносодержащие УНТ (поз. 5) и УНВ (поз. 6), а Pd/НА – Pd-содержащий оксид графита, функционализированный этилендиамином (ОГ + ЭДА) (поз. 11–12), и ZnO, модифицированный полиэтиленгликолем (ПЭГ, с молекулярной массой 6000) (ср. поз. 8 и 13). Наблюдается обратная зависимость активности от содержания металла: более эффективны катализаторы с меньшим массовым содержанием платины или палладия.

Рис. Стабильность 1 мас. % Pd/C, 5 мас. % Pd/ОГ + ЭДА и 10 мас. % Pd/НА в реакции гидрирования нитробензола

Изучение стабильности катализаторов в реакции гидрирования пяти последовательно добавляемых порций нитробензола показало (рис.), что в присутствии 1 мас. % Pd/C скорость реакции плавно снижается при гидрировании каждой последующей порции субстрата, причем суммарное снижение скорости составляет более 30 %. В случае палладийсодержащих катализаторов на основе НА и оксида графита, функционализированного ЭДА в аналогичных экспериментах общее снижение скорости незначительно и находится в пределах погрешности измерений. Следует отметить, что в гидрировании первых трех порций нитро-

бензола наблюдается небольшая «разработка» (т. е. увеличение активности) палладиевых катализаторов на основе углеродных наноматериалов.

Заключение

Таким образом, предложенные платино- и палладийсодержащие углеродные наноматериалы представляют существенный интерес для использования в качестве катализаторов в реакциях гидрогенизации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках госзадания (№ 114121750070).

Благодарим проф. А.К. Жармагамбетову (АО «Институт органического катализа и электрохимии» им. Д. В. Сокольского, г. Алматы, Республика Казахстан) за предоставленные образцы катализатора 1 мас. % Pd-ПЭГ-6000/ZnO.

Литература

1. Клюев М.В., Магдалинова Н.А., Калмыков П.А. Катализаторы гидрогенизации на основе углеродных наноматериалов. – Иваново: Иван. гос. ун-т, 2015. – 224 с.
2. Вершинин Н.Н., Ефимов О.Н. Катализатор и способ его получения // Пат. РФ № 2348090. – 2009.
3. Мурадян В.Е., Романова В.С., Моравский А.П. и др. Синтез графенсодержащих катализаторов // Известия Академии наук. Сер. химическая. – 2000. – Т. 49. – С. 1023.
4. Арбузов А.А., Мурадян В.Е., Тарасов Б.П., Соколов Е.А., Бабенко С.Д. Эпоксидные композиты с термически восстановленным оксидом графита и их свойства // Журнал физической химии. – 2016. – Т. 90, № 5. – С. 663–667.
5. Мурадян В.Е., Арбузов А.А., Соколов Е.А. Бабенко С.Д., Бондаренко Г.В. Влияние добавки функционализированного оксида графена на диэлектрические свойства эпоксидного композита // Письма в Журнал технической физики. – 2013. – Т. 39, № 18. – С. 1–7.
6. Yang X., Mei T., Yang J., et al. // Appl. Surf. Sci. – 2014. – V. 305. – P. 725.
7. Арбузов А.А., Мурадян В.Е., Тарасов Б.П. Синтез графеноподобных материалов восстановлением оксида графита // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2013. – Т. 49, № 9. – С. 1962–1966.
8. Клюев М.В., Арбузов А.А., Магдалинова Н.А., Калмыков П.А., Тарасов Б.П. Палладийсодержащий графеноподобный материал: синтез и каталитическая активность // Журнал физической химии. – 2016. – Т. 90, № 9. – С. 1331–1335.
9. Жармагамбетова А.К., Курманбаева И.А. Катализатор для гидрирования ацетиленового спирта C₁₅ и способ его получения // Пат. РК № 12356. – 2006.
10. Березин И.В., Клесов А.А. Практический курс химической и ферментативной кинетики. – М.: Изд-во МГУ, 1976. – 265 с.

Поступила в редакцию 24 декабря 2016 г.

UDC 546.26-162:544.478

DOI: 10.21779/2542-0321-2017-32-1-48-53

Metal-containing carbon nanomaterials as catalysts of the reaction of nitrobenzene hydrogenation

M.V. Klyuev, N.A. Magdalinova, P.A. Kalmykov

Ivanovo State University, Russia, 153002, Yermak st. 39; klyuev@inbox.ru, mn2408@mail.ru

On the base of carbon nanomaterials (nanodiamonds, multi-walled nanotubes, nanofibers, graphite oxide) platinum- and palladium-catalysts were synthesized. To compare of the catalytic properties we used commercial catalyst 20 wt. % Pt/C (E-TEK), 1 wt. % Pd-PEG-6000/ZnO (PEG – polyethylene glycol of molecular weight 6000) obtained in the “D.V. Sokolsky Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry”, Almaty, Republic of Kazakhstan, and 1 wt. % Pd on activated carbon brand PHO M200, prepared by us. The coal, produced by Evrokarb (UK), was received from coconut shell. Qualitative and quantitative composition of catalysts was defined using complex physical and chemical methods of analysis, fixing metal on the surface of all investigated supports, presumably through functional groups was proved.

The research has shown that the active centers of catalysts are clusters Pd⁰ with size 3–8 nm. In model reaction of nitrobenzene hydrogenation under mild conditions (solvent – ethanol, the temperature of – 45 °C, the hydrogen pressure – 1 bar) within the same research activity, selectivity and stability of the obtained metal-containing materials were compared. All synthesized platinum- and palladium-catalysts were active in this process. The product yield according to gas chromatography was 100 %. By-products were not found. Stability study of catalysts in five sequential cycles of nitrobenzene hydrogenation without separation of catalyst and reaction products showed that the metal-carbon nanomaterials are much more stable than the traditional 1 wt. % Pd/C, and catalysts with a lower weight content of platinum or palladium based on nanodiamonds are the most effective.

Keywords: *catalysts, carbon nanomaterials, carbon nanofibers, carbon nanotubes, nanodiamonds, hydrogenation, nitrobenzene.*

Received 24 December, 2016