УДК 541.183

Г. Ю. Шкуренко, Е. В. Остапова, О. С. Ефимова, С. Ю. Лырщиков, Т. С. Манина, А. Н. Попова, Г. Н. Альтшулер, Ю. А. Захаров, З. Р. Исмагилов

НОВЫЕ ПАЛЛАДИЙ-УГЛЕРОДНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ РЕАКЦИИ ГИДРИРОВАНИЯ НИТРОБЕНЗОЛА

Ароматические амины используются в промышленности для получения красителей, физиологически активных соединений, полимерных материалов. Один из способов получения ароматических аминов заключается в каталитическом восстановлении нитросоединений. Недостатками традиционных способов восстановления нитросоединений водородом является высокая температура и образование значительного количества побочных продуктов. Активно ведётся поиск новых катализаторов гидрирования нитросоединений [1-3]. В данной работе исследованы металлуглеродные материалы, содержащие наночастицы палладия, палладия и серебра в качестве катализаторов реакции восстановления нитробензола

$$ArNO_2 + 3H_2 = ArNH_2 + 2H_2O\,. \quad (1)$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы.

В качестве матриц металлуглеродных материалов использованы: сибунит [2] с удельной поверхностью по БЭТ 332 $м^2/г$, кемерит [4]с удельной поверхностью по БЭТ 2789 $м^2/г$, а также карбонизат угля марки СС, добытого на разрезе «Шестоки» Кемеровской области, выдержанного в течении 1 часа при 800^0С. Удельная поверхность карбонизата - 1036 $м^2/г$.

Нитробензол ($Т_{пл.}$=5,85^{0}С, $Т_{кип.}$= 211^{0}С).

Водород марки «А» по ГОСТ 3022-80 получали в генераторе ГВЧ-6 электролизом бидистиллированной воды.

Аргон высокой чистоты – 99,9%.

Методика нанесения палладия на углеродную матрицу.

В термостатируемую реакционную колбу помещали 5 г углеродной матрицы (сибунита, карбонизата или кемерита) и 0,265 г $PdCl_2$, растворённого в 40 мл 0,1 М HCl. Через систему пропускали водород в течение 1-2 часов при 363 К. Затем отделяли металл-углеродный композит от раствора, промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе.

Методика нанесения палладия и серебра на углеродную матрицу.

В термостатируемую реакционную колбу помещали 1 г углеродной матрицы и 0,017 г $PdCl_2$, растворённого в 7-10 мл 0.1 М HCl. Через систему пропускали водород при 363 К. Затем отделяли палладийуглеродный композит от раствора, промывали дистиллированной водой до удаления хлорид-аниона и вносили 10 мл 0,05 М раствора $AgNO_3$ или CH_3COOAg. Через систему пропускали водород в течении 3-4 часов при 363 К, контролируя содержание ионов серебра в растворе. Затем отделяли металлуглеродный композит от раствора, промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе.

Методика гидрирования.

Реакция гидрирования изучалась при давлении газов, равном $1.013\cdot10^{-5}$ Па и температуре 313 К. В термостатируемую реакционную колбу помещали 0,1 г катализатора и 10 мл этанола. Систему продували сначала аргоном, а затем водородом. Набирали водород в термостатируемую бюретку и включали электромагнитную мешалку. Регистрировали объём водорода в системе через каждые 3 минуты. Если объём водорода не изменялся в течение 15-20 минут, добавляли в реакционную колбу 0,1 мл нитробензола и регистрировали изменение объёма водорода в системе через каждые 3 минуты. Гидрирование нитробензола заканчивали, когда объём водорода не изменялся в течение 30 минут.

Рентгеновские дифрактограммы композитов записаны на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE в железном фильтрованном излучении с энергодисперсионным детектором Sol - XE (энергетическое разрешение 300 эВ). Микрофотографии получены на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM – 6390 LV с энергодисперсионным анализатором JED 2300.

Удельная поверхность по БЭТ рассчитана по изотермам адсорбции азота, полученным на анализаторе ASAP 2020 Micromeritics. Дисперсность металлических частиц рассчитана по данным рентгеновского рассеяния для палладия и серебра по полуширине рефлексов при 2θ = 50,5° и 2θ = 48°, соответственно (рис.1).

Каталитическая активность металлуглеродных композитов определялась как отношение количества водорода, реагирующего в единицу времени, к массе палладия в системе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как видно из рис. 1, дифрактограммы *1* и *3* композитов с палладием, обработанных водородом, содержат только рефлексы, по расположению и относительной интегральной интенсивности соответствующие индексам Миллера (hkl) - (111), (200) кубической решетки металлического палладия. На рентгеновской дифрактограмме *2* композита, содержащего палладий и серебро, обработанного водородом, присутствуют рефлексы, со-

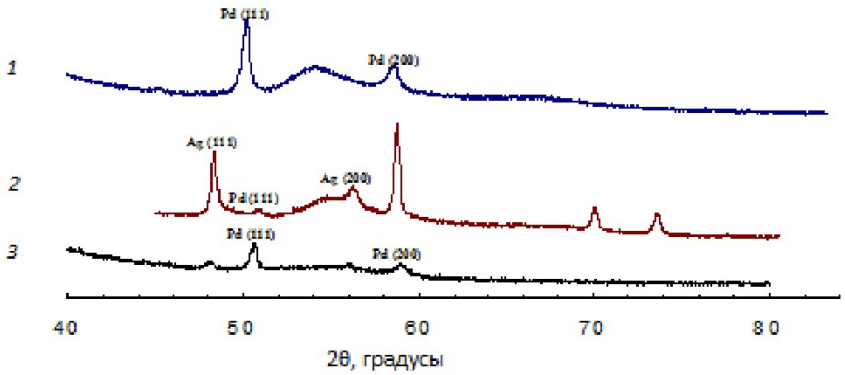


Рис.1. Рентгеновские дифрактограммы катализаторов:
1 – 3% Pd на сибуните; 2 – 1% Pd и 4% Ag на сибуните;3 – 3% Pd на кемерите

ответствующие индексам кубических решеток металлического серебра и металлического палладия.

В табл. 1 приведены данные электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) полученных металлуглеродных композитов. Как видно из таблицы 1, содержание углерода в катализаторе «Pd на сибуните» превышает 90%. В катализаторах «Pd на кемерите» и «Pd на карбонизате» присутствует 11-14% кислорода. В катализаторе «Pd и Ag на сибуните» методом EDX палладий не определяется.

Кинетические кривые восстановления нитробензола в присутствии металлуглеродных материалов, содержащих палладий, палладий и серебро, построенные по экспериментальным данным, приведены на рису. 2. Вид кинетических кривых показывает, что исследованный процесс имеет первый порядок по водороду. По нашим данным [5] процесс гидрирования ароматических нитросоединений в присутствии полимерных нанокомпозитов, содержащих нанодисперсный палладий, имеет первый порядок по водороду. С другой стороны, известно [6], что в диффузионной области все реакции имеют первый порядок по реагентам. Это означает, что в процессе восстановления нитробензола в присутствии металлуглеродных материалов, содержащих палладий, лимитирующей стадией может быть диффузия реагентов в твёрдой фазе или химическая реакция первого порядка по водороду.

Каталитическая активность металлуглеродных

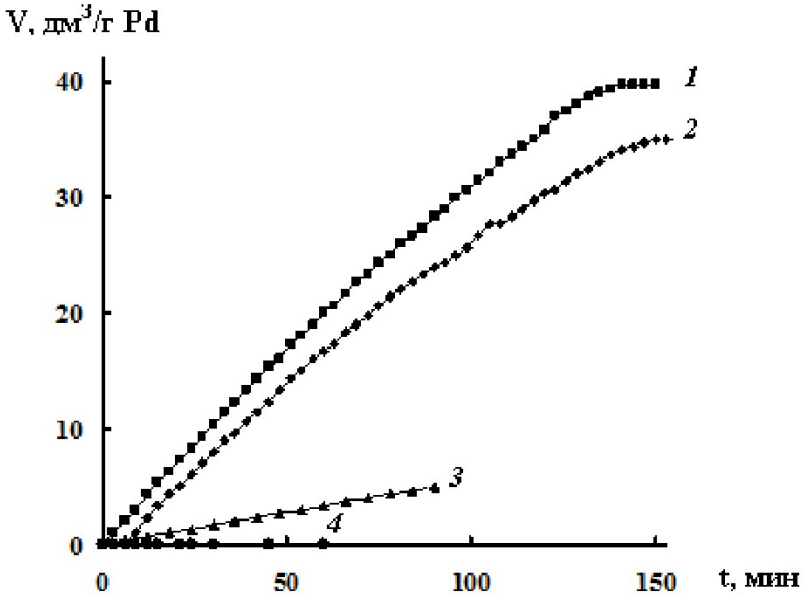
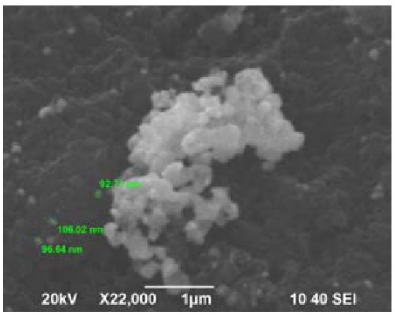
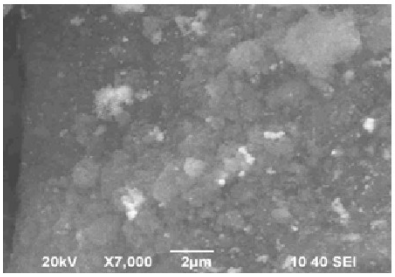
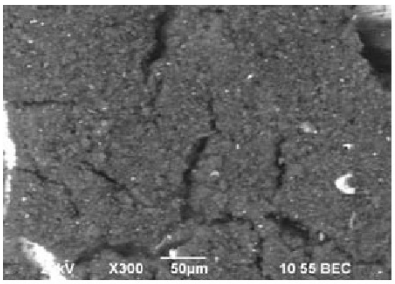
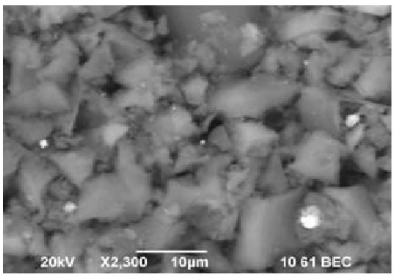


Рис.2. Зависимость расхода водорода от времени при восстановлении нитробензола в этиловом спирте в присутствии металлуглеродных материалов, содержащих наноразмерные частицы металлов: 1 - 3 % Pd на кемерите ; 2 - 3 %. Pd на сибуните с; 3 - 3 % Pd на карбонизате; 4 - 1 % Pd и 4% Ag на сибуните

Таблица 1. Данные электронной микроскопии и элементного анализа

Образец	Вид поверхности	Элементный анализ	
		по данным EDX	из материального баланса
Pd на сибуните		C - 92% O - 6 % Pd – 2%	Pd – (3,0 ±0,1)%
Pd и Ag на сибуните		C - 90,2 % O - 6 % Ag - 3 % Pd не обнаруживается	Pd – (1,0 ±0,1)% Ag – (4,0 ±0,2)%
Pd на кемерите		C - 84 % O - 14 % Pd - 1,5 %	Pd – (3,0 ±0,1)%
Pd на Карбонизате		C - 85% O - 11% Pd - 2%	Pd – (3,0 ±0,1)%

материалов в реакции гидрирования нитробензола при 313 К и парциальном давлении водорода $1.013 \cdot 10^5$ Па приведена в табл. 2.

Из рис. 2 и табл.2 видно, что каталитическая активность палладийуглеродных материалов на матрице кемерита, имеющей наибольшую удельную поверхность углеродной подложки, несколько превышает каталитическую активность палладия на известном углеродном носителе сибунит. Каталитическая активность палладия на карбонизате угля марки СС, содержащем значительное количество микропор, уменьшается в 5-6 раз.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Среди испытанных наноразмерных металлуглеродных материалов каталитическую активность в реакции гидрирования нитробензола проявляют только монометаллические материалы, содержащие наночастицы палладия. В их присутствии гидрирование нитробензола протекает в мягких условиях (при давлении 1 атм. и температуре ниже 100^0 С). В биметаллических композитах, содержащих нанесённые палладий и серебро, возможно образование наночастиц типа «ядро-оболочка», в которых палладиевое «ядро» покрыто серебряной оболочкой. Эти системы, не проявляя каталитической активности в процессах гидрирования, могут представлять интерес в качестве катализаторов реакций окисления. Мы наблюдали снижение температуры вспышки водорода («холодного» горения) до 100^0 С.

Таблица 2. Каталитическая активность металлуглеродных материалов в реакции гидрирования нитробензола

Катализатор	Размер металлических частиц, нм	Каталитическая активность, моль H_2/г Pd мин
3 % Pd сибуните	15±5 (Pd)	$(1,07\pm0,11)\cdot10^{-2}$
1 % Pd и 4% Ag на сибуните	15±5 (Pd) 39±5 (Ag)	0
3 % Pd на кемерите	17±5 (Pd)	$(1,23\pm0,06)\cdot10^{-2}$
3 % Pd на карбонизате	-	$(0,20\pm0,01)\cdot10^{-2}$

Авторы благодарят А.В. Самарова за предоставление образца кемерита.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы» по государственному контракту № 14.513.11.0059 на выполнение поисковых научно-исследовательских работ с использованием оборудования Центра коллективного пользования Кемеровского научного центра СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Замараев, К.И.* Перспективы катализа: от исследований на молекулярном уровне к промышленным катализаторам и процессам // *Успехи химии,* 1993. – Т.62. – № 11. – С. 1051 – 1063.

2. *Nadgeri, M. J.* Control of Competing Hydrogenation of Phenylhydroxylamine to Aniline /M. J. Nadgeri, N.S. Biradar, P.B. Patil, S.T. Jadkar, A. C. Garade, and C. V. Rode // Ind. Eng. Chem. Res**.,** 2011. – V.50. - № *9*. – P.5478.

3. *Альтшулер, Г.Н.* Синтез ультрадисперсных переходных металлов в иммобилизованных микрореакторах /Г.Н. Альтшулер, Л.А. Сапожникова // Журн. структурной хим., 2004. - Т.45. - С.169.

4.Углеродные носители: Сибунит, Кемерит (Пат. 2206394 Российская Федерация, МПК 7 B01 J 20/20, C01 B 31/12. Способ получения наноструктурированного углеродного материала / Барнаков Ч. Н., Сеит-Аблаева С. К., Козлов А. П., Рокосов Ю. В., Фенелонов В. Б., Пармон В. Н. ; заявитель и патентообладатель Институт угля и углехимии СО РАН, заявл. 26.08.02; опубл. 20.06.03, Бюл. № 17. – 9 с. : ил.1.).

5. *Альтшулер, Г.Н.* Гидрирование производных нитробензола на нанокомпозитной матрице / Г.Н. Альтшулер, А.А. Горлов, Г.Ю. Шкуренко // Бутлеровские сообщения, 2012. - Т.30. - № 4. - С. 79-83

6. *Франк-Каменецкий,* Д.А. Основы макрокинетики. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. - Долгопрудный: Издательский Дом "Интеллект", 2008.- 408 с.

□ Авторы статьи:

Исмагилов
Зинфер Ришатович,
д.х.н., член-корр. РАН, дир. СО РАН (ИУХМ СО РАН), зав. каф. углехимии, пластмасс и инженерной защиты окру-жающей среды КузГТУ,e-mail: IsmagilovZR@iccms.sbras.ru

Шкуренко
Галина Юрьевна,
к.х.н., научный сотрудник Института углехимии и химического материаловедения СО РАН,
e-mail: g.shkurenko@mail.ru.

Остапова
Елена Владимировна,
д.х.н., профессор, ведущий научный сотрудник Института углехимии и химического материаловедения СО РАН , e-mail: ostapovaev@bk.ru.

Ефимова
Ольга Сергеевна,
к.х.н., научный сотруднк Института углехимии и химического материаловедения СО РАН,
e-mail: efimovaos@iccms.sbras.ru

Лырщиков
Сергей Юрьевич,
к.х.н., научный сотрудник Кемеровского научного центра СО РАН (КемНЦ СО РАН),
e-mail: serstud@mail.ru

Манина
Татьяна Сергеевна,
аспирант, инженер-исследователь Института углехимии и химического материаловедения СО РАН,
e-mail: ManinaTS@iccms.sbras.ru

Попова
Анна Николаевна,
к.х.н., старший научный сотрудник КемНЦ СО РАН, ИУХМ СО РАН, e-mail: h991@yandex.ru

Альтшулер
Генрих Наумович,
д.х.н., профессор, главный научный сотрудник ИУХМ СО РАН, e-mail: altsherh@gmail.com.