

## ПАЛЛАДИЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОКСИДНЫХ МАТРИЦАХ ДЛЯ ГИДРИРОВАНИЯ НИТРОБЕНЗОЛА

Еременко Н.К., Образцова И.И., Сименюк Г.Ю., Еременко А.Н.

*Получены палладиевые катализаторы, нанесенные на различные оксидные матрицы, для гидрирования ароматических нитросоединений. Установлено, что при содержании 0,1 % палладия на носителе происходит значительное (в 6-45 раз) увеличение каталитической активности.*

*Ключевые слова: катализаторы, палладий, оксидные носители, гидрирование, нитробензол*

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время одним из актуальных направлений является разработка и исследование высокоэффективных и селективных катализаторов гидрирования ароматических нитросоединений в соответствующие амины, так как последние находят широкое применение в производстве различных красителей, лекарственных препаратов, ингибиторов коррозии, стабилизаторов, полиуретанов, антидетонационных присадок к бензинам и моторным топливам и др. [1-4].

В последнее десятилетие основным способом получения ароматических аминов является восстановление соответствующих нитросоединений водородом на палладиевых катализаторах. Большинство работ в данном направлении посвящено жидкофазному восстановлению [5-6], так как газофазное [7] восстановление требует высоких температур для испарения субстрата – нитросоединения, что в некоторых случаях может приводить к снижению селективности, из-за протекания побочных процессов, и к более быстрому отравлению и спеканию катализатора. В качестве носителей для катализаторов используют различные углеродные носители: активированный уголь [6, 8, 9], углеродное волокно [10], наноалмаз [11, 12], фуллереновую чернь [13], а также различные оксидные, полимерные, стекловолоконистые и другие матрицы [2, 5, 14].

Реакцию гидрирования нитросоединений, как правило, проводят в среде органических растворителей при различных температурах от 20 до 100°C и давлениях водорода от 0,1 до 2 МПа – для палладиевых катализаторов, или при 100-200°C и давлении 0,4-10,0 МПа на никелевых скелетных катализаторах [5].

Изученные палладиевые и платиновые катализаторы [6-12, 14-19] показывают значительный разброс по удельной активности.

Наименьшие значения составляют 0,01-0,02 л H<sub>2</sub>/ (г Pd·мин) [16]. В большинстве случаев активность 0,1-1,0 л H<sub>2</sub>/ (г Pd·мин) [5, 15]. В ряде работ показаны системы с активностью более 1,0 л H<sub>2</sub>/ (г Pd·мин) [6, 11, 17-19].

Тем не менее, многие вопросы, касающиеся влияния природы, структуры носителя и состава катализатора на каталитическую активность до сих пор остаются актуальными и требуют дальнейшего изучения.

В настоящей работе исследовано влияние природы матрицы и процентного содержания палладия на каталитическую активность в реакции гидрирования нитробензола. В качестве носителя использовали оксиды кремния и металлов (кальция, магния, алюминия, цинка, циркония) с различной удельной поверхностью.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление нанесенных палладиевых катализаторов проводили восстановлением K<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> гидразингидратом при комнатной температуре при постоянном перемешивании при 600 об/мин по следующей методике: к раствору соли палладия добавляли носитель, тщательно перемешивали в течение 1 часа, затем вводили восстановитель, в течение 5-10 мин происходило полное восстановление соли до металлического палладия. После этого перемешивали еще в течение часа для равномерного распределения частиц палладия на поверхности носителя. Полученные катализаторы отфильтровывали, промывали на фильтре водой, ацетоном, продували аргоном, сушили под вакуумом.

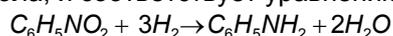
Катализаторы исследовали методами рентгенофазового анализа (РФА) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

В качестве модельной была выбрана реакция гидрирования нитробензола молеку-

лярным водородом, которая детально была изучена нами ранее [11]. Каталитические исследования проводили в статической системе при постоянном давлении: катализатор и другие реагенты помещали в термостатируемый стеклянный реактор с магнитной мешалкой, реактор герметично соединяли с термостатируемой бюреткой при атмосферном давлении. За ходом реакции следили по изменению объема водорода  $V(H_2)$  в измерительной системе через определенные промежутки времени  $\tau$ . Прекращение поглощения водорода свидетельствовало об окончании реакции. Все исследования проводились в одинаковых условиях: температура реакции 60°C, давление атмосферное, растворитель – этанол, навеска катализатора 200 мг, количество нитробензола 0,3 мл (~3,3 ммоль).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для исследования влияния природы носителя на каталитические свойства палладия в качестве носителя использовали оксид кремния и оксиды металлов (кальция, магния, алюминия, цинка, циркония) с различной удельной поверхностью. На рисунке 1 представлены кинетические кривые зависимости объема поглощенного молекулярного водорода ( $V_{H_2}$ ) от времени реакции ( $\tau$ ) гидрирования нитробензола для палладиевых катализаторов, нанесенных оксиды алюминия, цинка и циркония. Для сравнения приведена зависимость объема поглощенного водорода от времени реакции для палладиевой черни в качестве катализатора (образец 4). Во всех случаях объем поглощенного водорода практически одинаковый (270-280 мл ~ 10 ммоль), зависящий от точности взятия аликвоты нитробензола, и соответствует уравнению:



Что свидетельствует о селективности реакции.

Кинетические кривые для систем Pd/MgO, Pd/CaO, and Pd/SiO<sub>2</sub> не приводятся, так как они располагаются между кривыми 2 (Pd/ZnO) и 3 (Pd/ZrO<sub>2</sub>), или практически с ними совпадают.

Для палладиевой черни (образец 4) объем водорода приведен в перерасчете на количество палладия, соответствующее содержанию палладия в 200 мг 4%-ных катализаторов (т.е. на 8 мг Pd), чтобы сопоставить скорости при одинаковых количествах активного компонента – палладия.

Очевидно, что все нанесенные катализаторы оказались более активными, чем палладиевая чернь, что согласуется с результатами работ других авторов [6, 13, 20]. На основании полученных данных были рассчитаны скорости гидрирования ( $W$ ) нитробензола и проведено их сопоставление с удельной поверхностью катализатора. Данные приведены в таблице.

Видно, что при содержании палладия 4% природа матрицы не оказывает существенное влияние на каталитическую активность, так как при увеличении удельной поверхности от оксида циркония до оксида алюминия в 27,4 раза, скорость реакции возрастает в 1,3 раза.

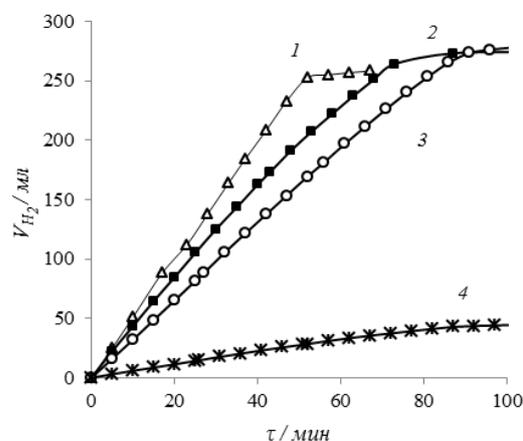


Рисунок 1 – Кинетические кривые гидрирования нитробензола на палладиевых катализаторах, нанесенных на различные матрицы: (1) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (2) ZnO; (3) ZrO<sub>2</sub>; (4) без носителя (палладиевая чернь).

Кроме того изменение каталитической активности не коррелирует с изменением удельной поверхности. Можно предположить, что для наночастиц палладия и субстрата (нитробензола) могут оказаться недоступными поры носителя, на которых может адсорбироваться азот. Следовательно, зависимость скорости реакции от матрицы слабо выражена.

Также было исследовано влияние процентного содержания палладия (0,05-4%) на каталитическую активность нанесенных палладиевых катализаторов. Результаты представлены на рис. 2. Так как для всех катализаторов наблюдалась идентичная картина, на рисунке представлены только три системы. Остальные системы расположены в той же области, где системы Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Pd/MgO.

Таблица 1 – Скорости гидрирования нитробензола ( $W_1$  – по поглощению водорода,  $W_2$  – по превращению субстрата) на палладиевых катализаторах, нанесенных на оксидных матрицах с различной удельной поверхностью. Содержание палладия в образцах № 2-7 – 4%, в палладиевой черни (образец № 1) – 100%

№	Катализатор	Удельная поверхность носителя, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	$W_1$ , $\text{л}_{\text{H}_2} \cdot \text{г}_{\text{Pd}}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$	$W_2$ , $\text{моль}_{\text{H}_2} \cdot \text{г}_{\text{Pd}}^{-1} \cdot \text{час}^{-1}$
1	Pd-чернь	без носителя	0,07	0,06
2	Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	110	0,62	0,50
3	Pd/ $\text{SiO}_2$	80	0,36	0,29
4	Pd/MgO	43	0,54	0,43
5	Pd/CaO	12	0,49	0,39
6	Pd/ZnO	10	0,52	0,42
7	Pd/ $\text{ZrO}_2$	4	0,47	0,38

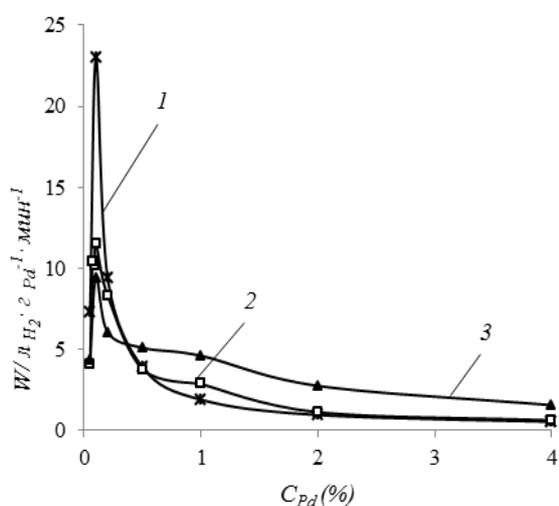


Рисунок 2 – Зависимость скорости гидрирования от содержания палладия в катализаторах, нанесенных на оксидные матрицы (эффект спилловера): 1 - Pd/ZnO; 2 - Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 3 - Pd/MgO.

Видно, что для всех систем при содержании палладия 0,1% наблюдается значительное увеличение скорости гидрирования в 6-45 раз в зависимости от носителя. Это, по всей вероятности, обусловлено увеличением дисперсности палладия с уменьшением его процентного содержания. Образцы катализаторов были исследованы методами РФА и СЭМ. Рентгенограммы снимали от 30 до 60 град. в медном излучении ( $\lambda = 1,5418\text{\AA}$ ). На рентгенограммах видны рефлексы металлического палладия Pd (111) при 40,12 град. ( $2\theta$ ); Pd(200) при 46,66 град. ( $2\theta$ ). Однако данные пики гораздо меньше по интенсивности, чем пики оксидов, используемых в качестве носителя. Обнаружено, что при уменьшении содержания палладия происходит уширение рефлексов металлического палладия, что обусловлено уменьшением среднего размера кристаллитов.

Было установлено, что наиболее оптимальной матрицей для исследования металлического палладия является наноалмаз (НА) детонационного синтеза, так как большинство оксидов представляют смеси кристаллографических фаз различной сингонии, особенно много модификаций у оксида алюминия. Кроме того возможно частичное взаимодействие оксидов с гидразином, водой и другими реагентами с образованием гидроксидов или солей, особенно в случае оксидов щелочно-земельных металлов - кальция и магния. В результате на рентгенограммах присутствует огромное количество пиков. В отличие от оксидов, наноалмаз имеет основные рефлексы при  $S_{\text{алм}}$  (111) 43,92 град. ( $2\theta$ ) и  $S_{\text{алм}}$  (220) при 75,31 град. ( $2\theta$ ), которые практически не мешают обнаружению металлического палладия.

На рисунке 3 представлены рентгенограммы катализаторов Pd/ $C_{\text{НА}}$  при содержании палладия 10% и 5% и для сравнения рентгенограмма образца Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

На основании уширения пиков на дифрактограммах был оценен средний размер кристаллитов палладия. Для палладиевой черни 25-30 нм, при 10% Pd – 15-20 нм, при 5% 7-10 нм.

С помощью рентгенофлуоресцентной приставки микроскопа Jeol JSM было обнаружено, что содержание палладия соответствует количеству, введенному при синтезе, распределение палладия по поверхности равномерное.

Предполагается, что повышение каталитической активности при содержании палладия 0,1% может быть обусловлено увеличением дисперсности каталитически активных центров палладия, что может способствовать диссоциации водорода и увеличению его миграции по поверхности палладия и носителя. Данное явление, в литературе носит название эффект спилловера водорода.

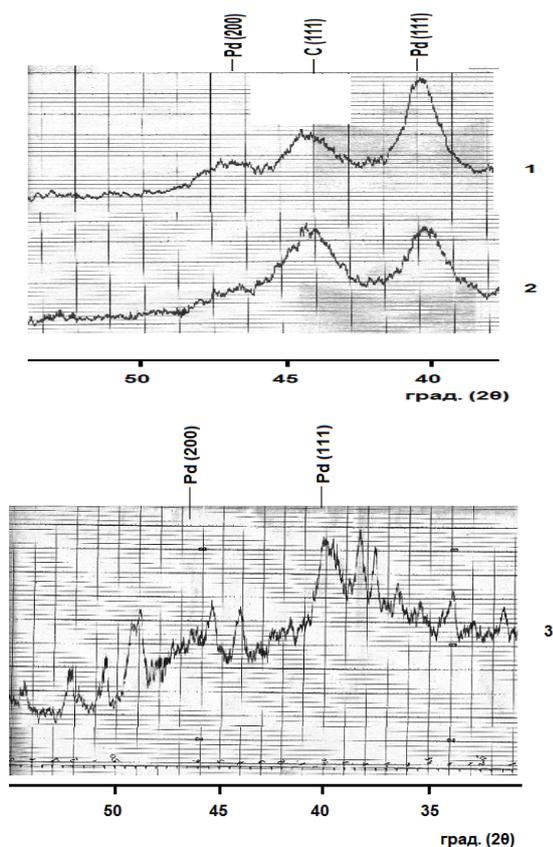


Рисунок 3 – Дифракционные профили нанесенных палладиевых катализаторов: 1 – 10% Pd/C<sub>НА</sub>; 2 – 5% Pd/C<sub>НА</sub>; 3 – 4% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Известно, что явление спилловера водорода наблюдается в основном в многофазных системах, например, в нанесенных металлических катализаторах, так как водород активируется преимущественно на металлической фазе, а затем диффундирует на оксидную фазу, которая в отсутствие фазы-активатора (наночастиц палладия) не активна или мало активна по отношению к адсорбции водорода.

Находящийся на этой второй фазе спилловерный водород может быть зарегистрирован физическими методами (ЭПР, ЯМР, нейтронография и др.), а также по проявлению гетерогенной системой новых каталитических свойств. В случае гидрирования нанесенный металл может адсорбировать и активировать водород, носитель – адсорбировать гидрируемое вещество, а сама реакция – протекать на поверхности носителя в результате спилловера водорода [21].

Максимальный эффект спилловера водорода (увеличение скорости реакции гидрирования в 45 раз) наблюдается при использовании в качестве матрицы оксида цинка, который является электронным носителем и

отличается этим от других оксидных матриц. В остальных случаях при содержании палладия 0,1% увеличение скорости гидрирования происходит в 6-25 раз, по сравнению с катализаторами, содержащими 4% Pd.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе получены палладиевые катализаторы на оксидных носителях восстановлением K<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> гидразингидратом при комнатной температуре. Установлено, что при содержании палладия 0,1% наблюдается резкое увеличение скорости гидрирования на грамм палладия в 6-45 раз. Предполагается, что увеличение активности, по всей вероятности, обусловлено увеличением дисперсности палладия, а также эффектом спилловера водорода.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 10-03-98001-р\_сибирь\_а.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пономарев В.Г., Калинин А.И., Кудрявский Ю.П. Исследование процесса синтеза антикоррозионных азотсодержащих присадок и разработка аппаратурно-технологической линии для их промышленного производства // Современные наукоемкие технологии. – 2005. – № 6. – С. 67-68.
2. Чунтян В., Дорохов В.Г., Бойко Г.А., Бальжинмаев Б.С., Барелко В.В. Особенности селективного действия легированных платиной стекловолнистых тканых катализаторов в жидкофазных реакциях восстановления полифункциональных ароматических нитросоединений // ДАН. – 2005. – Т. 402. – № 4. – С. 503–506.
3. Пат. 2246527 РФ. МПК<sup>7</sup> C10L1/18, C10L1/22. Многофункциональная антидетонационная добавка к моторному топливу. Бакланов А.В., Дегтярев В.В., Шубаев Д.И., Шубаев С.Д. Оpubл. 20.02.2005. Б.И. № 6
4. Образцова И.И., Ефимов О.А. Гидрирование этил-п-нитробензоата на палладиево трифенилфосфиновом катализаторе с углеродной основой // Журнал прикладной химии. – 2004. – Т. 77. – Вып. 3. – С. 517-519.
5. Козлов А.И., Збарский В.Л. Жидкофазное восстановление ароматических нитросоединений на твердофазных катализаторах // Российский химический журнал. – 2006. – Т. 50. – № 3. – С. 131-139.
6. Gelder E.A., Jackson S.D., Lok C.M. A Study of Nitrobenzene Hydrogenation Over Palladium/Carbon Catalysts // Catalysis Letters. – 2002. – Vol. 84. – No. 3-4. – P. 205-208.
7. Chary V.R., Srikanth Ch.S. Selective Hydrogenation of Nitrobenzene to Aniline over Ru/SBA-15 Catalysts // Catalysis Letters. – 2009. Vol. 128. – No. 1-2. – P. 164-169.
8. Бутов Г.М., Зорина Г.И., Курунина Г.М. Изучение влияния концентрации этилового спирта на скорость гидрирования *n*-нитротолуола на платино-

## ПАЛЛАДИЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОКСИДНЫХ МАТРИЦАХ ДЛЯ ГИДРИРОВАНИЯ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ

вых катализаторах, нанесённых на оксид гадолиния // Изв. ВолгГТУ. Серия "Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов". Вып. 6: межвуз. сб. науч. ст. / ВолгГТУ. – Волгоград, 2009. – № 2. – С. 87-90.

9. Образцова И.И., Ефимов О.А., Еременко Н.К., Солодов Г.А., Волхонский М.Г. Способ получения этилового эфира *n*-аминобензойной кислоты. Пат. 2203885 РФ. Б.И. 10.05.2003. № 13.

10. Образцова И.И., Ефимов О.А., Силенюк Г.Ю., Миньков А.И. Палладиевые трифенилфосфиновые катализаторы гидрирования ароматических нитросоединений // Труды Междунар. научно-практич. конф. «Химия XXI век: новые технологии, новые продукты». – Кемерово, 2000. – С. 62-64.

11. Образцова И.И., Еременко Н.К., Велякина Ю.Н. Кинетика реакции гидрирования нитробензола на палладиевом катализаторе, нанесенном на нанодиамаз // Кинетика и катализ. – 2008. – Т.49. – № 3. – С. 422-428.

12. Магдалинова Н.А., Ключев М.В., Вершинин Н.Н., Ефимов О.Н. Pt- и Pd-содержащие нанодиамазы в гидрировании и гидроаминировании // Сборник тезисов Российского конгресса по катализу «Роскатализ-2011». – Москва, 2011. – Т. 1. – С. 56.

13. Куц С.Д., Куюнко Н.С., Тарасов Б.П. Наночастицы платины на фуллереновой черни как эффективные катализаторы гидрирования // Журнал общей химии. – 2009. – Т. 79. – Вып. 6. – С. 934-941.

14. Беляев С.В., Вайнштейн Э.Ф., Ключев М.В. // Кинетика и катализ. – 2002. – Т. 43. – № 2. С. 269-274.

15. Сивохин В.В., Токпаев Р.Р., Аккужиев А.С., Еф-

ремов С.А., Наурызбаев М.К. Получение углерод-палладиевых катализаторов на основе минерального сырья республики Казахстан // Материалы I Международной российско-казахстанской конференции «Химия и химическая технология». – Томск, ТГУ, 2011. – С. 154-157.

16. Комаров А.А. Разработка технологии жидкофазного восстановления нитробензола водородом на высокопористом ячеистом катализаторе. // Дисс... канд. техн. наук, Москва, 2005. – 143 с.

17. Rodriguez P., Simescu-Lazar F., Meille V. etc. Carbon-coated structured supports. Preparation and use for nitrobenzene hydrogenation. // Applied Catalysis A: General. – 2012. – V. 427–428. – P. 66–72.

18. Kataoka S., Takeuchi Y., Harada A. etc. Microreactor containing platinum nanoparticles for nitrobenzene hydrogenation. // Applied Catalysis A: General. – 2012. – V. 427–428. – P. 119–124.

19. Liu C., Tan R., Yu N., Yin D. Pt-Pd bi-metal nanoparticles captured and stabilized by imine groups in a periodic mesoporous organosilica of SBA-15 for hydrogenation of nitrobenzene. // Microporous and Mesoporous Materials. – 2010. – V. 131. – P. 162–169.

20. Семиколонов В.А. Нанесенные металлические катализаторы / в книге: Промышленный катализ в лекциях, под ред. А.С. Носкова. – М.:Калвис, 2005. – Т. 2. – С. 79-101.

21. Розанов В.В., Крылов О.В. Спилловер водорода в гетерогенном катализе // Успехи химии. – 1997. – Т.66. – № 2. – С.117-130.

## ГЕКСА(ИЗОТИОЦИАНАТО)ХРОМАТЫ(III) КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ(III) ЦЕРИЕВОЙ ГРУППЫ С НИКОТИНОВОЙ КИСЛОТОЙ

Черкасова Е.В., Черкасова Т.Г.

*Синтезированы соединения  $[M(C_5H_5NCOO)_3(H_2O)_2][Cr(NCS)_6] \cdot nH_2O$ ,  $M = La$ ,  $n=2$  (1);  $M = Nd$ ,  $n=1$  (2). Комплексы изучены методами химического, ИК-спектроскопического, рентгеноструктурного анализов.*

*Ключевые слова: двойные комплексные соединения, (изотиоцианато)хроматы(III), лантаноиды, никотиновая кислота*

### ВВЕДЕНИЕ

Инертный анионный комплекс  $K_3[Cr(NCS)_6] \cdot 4H_2O$  удобен для прямого синтеза двойных комплексных соединений (ДКС), перспективных в качестве предшественников для получения функциональных материалов. Ранее нами представлены результаты исследования гекса(изотиоцианато)хроматов(III) комплексов лантаноидов с  $\epsilon$ -капролактамом [1-9], для получения которых использован

анион  $[Cr(NCS)_6]^{3-}$ . Цель настоящей работы – синтез и физико-химическое исследование гекса(изотиоцианато)хроматов(III) комплексов некоторых лантаноидов(III) цериевой группы с никотиновой кислотой.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения ДКС использованы нитраты лантана(III) и неодима(III) составов  $Ln(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ , никотиновая кислота марок