

ХИМИЯ

УДК 542.97:546.98

DOI: 10.21779/2542-0321-2020-35-3-103–110

Н.А. Магдалинова, К.М. Пузакова, М.В. Ключев

Амнированный активированный уголь в жидкофазном гидрировании органических соединений

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ивановский государственный университет»; Россия, 153025, г. Иваново, ул. Ермака, 39; klyuev@inbox.ru

В статье представлены результаты исследования 1 мас. % палладийсодержащего катализатора, полученного на основе активированного угля марки РНО М200, модифицированного этилендиамином. Структура и состав образцов на основе модифицированного активированного угля изучены методами сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Показано, что после функционализации активированного угля этилендиамином его структура существенно не меняется, а на поверхности методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии зафиксировано большее содержание азота по сравнению с необработанным активированным углем, которое сохраняется и после закрепления палладия. В модельных реакциях гидрирования нитробензола, циклогексена и хлорбензола в мягких условиях (растворитель – этанол, $T = 25\text{--}45\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 0.1\text{ МПа}$) проведено тестирование палладийсодержащего катализатора. Каталитические свойства полученного материала сопоставлены с палладийсодержащими аналогами на основе функционализированного этилендиамином оксида графита и активированного угля той же марки. Показано, что присутствие азотсодержащих групп на поверхности активированного угля способствует повышению каталитической активности катализатора в жидкофазном гидрировании органических соединений: в 1.2–1.5 раза по сравнению с промышленным 1 % Pd/C и в 4–7 раз – с наноразмерными катализаторами на основе функционализированного этилендиамином оксида графита в зависимости от субстрата. В реакциях гидрирования нитробензола или циклогексена полученный катализатор сохраняет свою активность стабильной в двух последовательных циклах, однако в гидродегалогенировании хлорбензола, так же, как и 1 % Pd/C, отравляется хлорид-ионами, что существенно сказывается на гидрировании второй порции субстрата.

Ключевые слова: *активированный уголь, этилендиамин, палладийсодержащие катализаторы, жидкофазное гидрирование, нитробензол, циклогексен, хлорбензол.*

Введение

Одним из наиболее распространенных катализаторов жидкофазного гидрирования различных органических соединений является палладий, нанесенный на активированные угли (Pd/C). Эти катализаторы обладают рядом преимуществ: высокой удельной поверхностью, устойчивостью к действию кислотных и щелочных сред и влаги, низкой стоимостью извлечения драгоценных металлов при утилизации. У активированных углей отсутствуют собственные сильноокислые или основные центры, что явно снижает вероятность ряда побочных реакций [1]. Однако они имеют невысокую механическую прочность, а также низкие удельную активность и селективность, связанную с неопределенной структурой активированного угля и доступностью металлоцентров для реагентов только на поверхности носителя [2].

Изначально поверхность угля покрыта различными функциональными группами (гидроксильными, карбоксильными, лактонными, фенольными, олефиновыми и др.), которые плохо удерживают металлический палладий [1, 3]. Введение аминогрупп на поверхность угля должно способствовать закреплению палладия, а следовательно, и улучшению таких характеристик катализатора, как активность, стабильность и селективность. Ранее [4–8] нами были описаны каталитические свойства ряда палладийсодержащих углеродных материалов, в том числе и модифицированных аминными функциональными группами, в реакциях жидкофазного гидрирования различных органических соединений.

Целями данной работы были получение 1 мас. % палладийсодержащего активированного угля марки РНО М200, модифицированного этилендиамином (1 мас. % Pd/C(ЭДА)), и изучение его каталитических характеристик в модельных реакциях гидрирования нитробензола, циклогексена и хлорбензола в мягких условиях: $P_{H_2} = 1$ атм, $T = 25\text{--}45$ °С, растворитель – этанол.

Экспериментальная часть

Функционализация активированного угля

Активированный уголь марки РНО М200 предварительно сушили при 110 °С. Навеску активированного угля 10 г обрабатывали ультразвуком в бутаноле-1 при температуре 28 °С в течение 1 часа. Затем добавили 75 мл этилендиамина (ЭДА) и кипятили с обратным холодильником при температуре 117 °С и постоянном перемешивании. Осадок отфильтровывали на воронке Бюхнера, промывали этанолом и сушили на воздухе.

Методика синтеза и активации катализатора 1 мас. % Pd/C(ЭДА)

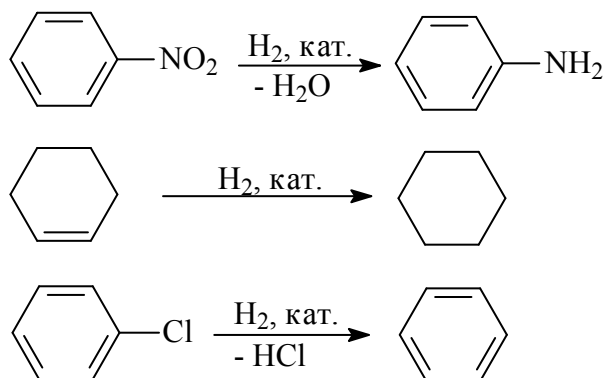
Получение катализатора проводилось методом восстановления палладия на поверхности функционализированного этилендиамином активированного угля из раствора $PdCl_2$ в присутствии восстановителя – тетрагидробората натрия ($NaBH_4$). Навеску 166.7 мг (0.1667 г) соли $PdCl_2$ растворяли в 30 мл 1н HCl. Содержимое колбы перемешивали на магнитной мешалке 1–1.5 часа при температуре 20–25 °С. Затем катализатор отфильтровывали, промывали 100 мл воды, 30 мл ацетона и сушили на воздухе.

Далее катализатор загружали под слой этанола (30 мл) в стеклянный термостатируемый реактор, снабженный мешалкой. Вносили 0.5 г тетрагидробората натрия и при интенсивном перемешивании, предварительно продув реактор водородом, проводили активацию катализатора при температуре 45 °С в течение 60 мин. Затем катализатор отфильтровывали, промывали 100 мл воды и 30 мл ацетона и сушили на воздухе.

Методика проведения жидкофазного гидрирования

Реакции гидрирования (схема) проводили следующим образом: в стеклянный реактор, снабженный рубашкой для термостатирования и магнитной мешалкой для перемешивания (скорость перемешивания подбирали таким образом, чтобы процесс протекал в кинетической области), под слой растворителя (10 мл) помещали 30 мг катализатора и 10 мг $NaBH_4$ и перемешивали содержимое реактора в течение 10 мин. Затем в токе водорода вносили 1 ммоль субстрата и вели гидрирование при $T = 25\text{--}45$ °С, $P_{H_2} = 0.1$ МПа.

Схема



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 идентичных условиях проведения реакции для сопоставления каталитической активности изучаемых объектов можно использовать значение частоты оборотов реакции (TOF, мин^{-1}), которое показывает, сколько молей субстрата превращается в минуту в пересчете на 1 моль металла [9].

В исследуемых условиях реакции гидрирования изученных субстратов имеют нулевой порядок по субстрату и первый по катализатору и водороду [5–7]. 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 (обычно до достижения 10 % конверсии от теоретически рассчитанной для каждого субстрата), C – концентрация субстрата, моль/л, D – коэффициент диффузии, $10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

Критерий Тиле в проведенных экспериментах оказался существенно меньше 1 ($\Phi = 0.8\text{--}3.0 \cdot 10^{-5}$), что, безусловно, свидетельствует о протекании реакции в кинетической области.

Методы исследования

Анализ активированного угля и образцов на его основе выполнен методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) 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 составлял $6 \cdot 10^{-9}$ Тор. Ускоряющее напряжение 10 кВ, плотность тока 0.17 нА–0.26 пА, рабочее расстояние 9.8–10.2 мм, увеличение в 25 000–35 000 раз. Ошибка при проведении количественного анализа состава поверхности составляет от 3 до 10 % в зависимости от природы элемента и его концентрации.

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

Методом СЭМ получены изображения активированного угля и исследуемых образцов, синтезированных на его основе (рис. 1). Из рис. 1а видно, что структура активированного угля состоит из отдельных чешуек различных форм и размеров. После функционализации ЭДА (рис. 1б) его структура существенно не меняется. После закрепления палладия частицы металла видны в виде белых точек (рис. 1в).

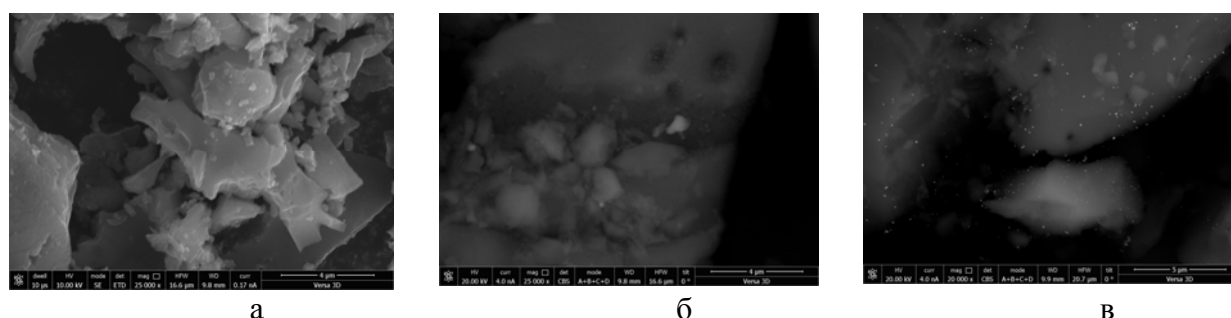


Рис. 1. СЭМ-изображения образцов: а – активированного угля марки М200, б – активированного угля, модифицированного ЭДА, в – 1 мас. % Pd/C(ЭДА)

Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭРС) проведено качественное и количественное изучение поверхности носителей и катализатора. На поверхности активированного угля (табл. 1) содержатся кислородсодержащие группы различной природы. В результате модификации активированного угля этилендиамином (табл. 1) происходит уменьшение массовой доли кислорода в образце и увеличение массовой доли азота. Элементный анализ полученного катализатора (1 % Pd/C(ЭДА)) (табл. 1) показывает, во-первых, что азот в угле сохранился в том же количестве, что и до взаимодействия с палладием, и, во-вторых, что количество палладия, закрепленного на носителе, соответствует расчетному.

Таблица 1. Элементный анализ исследованных материалов методом ЭРС

Материал	Элемент, мас. %				
	C	O	N	H	Pd
1 % Pd/C(ЭДА)	85.60	9.25	2.10	1.5	0.96
Активированный уголь РНО М200	88.78	10.02	0.28	0.71	0
Активированный уголь РНО М200, (ЭДА)	88.00	7.82	2.40	1.40	0

Каталитические свойства 1 % Pd/C(ЭДА) были изучены в реакции жидкофазного гидрирования нитробензола, циклогексена и хлорбензола (схема) в этаноле при давлении водорода 0.1 МПа и температуре 45 °С. Полученные результаты представлены в таблицах 2–4.

Таблица 2. Гидрирование нитробензола в присутствии Pd-содержащих катализаторов

Катализатор	k , л/(моль·с)	TOF, мин ⁻¹
1 мас. % Pd/C(ЭДА)	336	60.7
1 мас. % Pd/C*	256	43.4
8.4 мас. % Pd/ФОГ(ЭДА) (суспензия)*	84	14.5
5 мас. % Pd/ФОГ(ЭДА)*	77	13.3

Условия реакции: 30 мг катализатора, 10 мг NaBH₄, 10 мл этанола, 1 ммоль субстрата.

*Результаты взяты из работы [8].

ФОГ – функционализированный оксид графита.

Ошибка определения константы скорости и частоты оборотов реакции не превышает 5 %.

Таблица 3. Гидрирование циклогексена в присутствии Pd-содержащих катализаторов

Катализатор	k , л/(моль·с)	TOF, мин ⁻¹
1 мас. % Pd/C(ЭДА)	255	46.1
1 мас. % Pd/C*	237	39
8.4 мас. % Pd/ФОГ(ЭДА) (суспензия)*	40.7	6.9
5 мас. % Pd/ФОГ(ЭДА)*	33.9	5.7

Условия реакции: 30 мг катализатора, 10 мг NaBH₄, 10 мл этанола, 1 ммоль субстрата.

*Результаты взяты из работы [8].

ФОГ – функционализированный оксид графита.

Ошибка определения константы скорости и частоты оборотов реакции не превышает 5 %.

Таблица 4. Гидродегалогенирование хлорбензола в присутствии Pd-содержащих катализаторов

Катализатор	k , л/(моль·с)	TOF, мин ⁻¹
1 мас. % Pd/C(ЭДА)	209	21
1 мас. % Pd/C*	75	14.3

Условия реакции: 30 мг катализатора, 10 мг NaBH₄, 10 мл этанола, 1 ммоль субстрата.

*Результаты взяты из работы [8].

Ошибка определения константы скорости и частоты оборотов реакции не превышает 5 %.

Исследуемый катализатор – 1 % Pd/C(ЭДА), полученный на основе функционализированного этилендиамином активированного угля, оказался каталитически активным в указанных модельных реакциях. По сравнению с промышленным Pd/C в реакциях гидрирования циклогексена и нитробензола в аналогичных условиях 1 % Pd/C(ЭДА) оказался активнее в 1.2 и 1.4 раза соответственно (табл. 2 и 3). Кроме того, он превосходит по активности наноразмерные катализаторы на основе функционализированного этилендиамином оксида графита в 4–7 раз в зависимости от субстрата (см. табл. 2, 3). В реакции гидродегалогенирования хлорбензола 1 % Pd/C(ЭДА) по активности в 1,5 раза превосходит 1 % Pd/C (табл. 4).

При гидрировании последовательно двух порций нитробензола или циклогексена на 1 % Pd/C(ЭДА) скорости реакций одинаковы в пределах погрешности, тогда как при повторном использовании 1 % Pd/C наблюдается падение скорости гидрирования более чем на 10 % [8]. В гидродегалогенировании хлорбензола после первой порции, по-

видимому, происходит отравление катализатора хлорид-ионами, и скорость реакции второй порции хлорбензола снижается в 4 раза, с $1.9 \cdot 10^{-4}$ до $0.5 \cdot 10^{-4}$ моль/(л·с).

Таким образом, функционализация этилендиамином активированного угля оказывает влияние на активность и стабильность полученного на его основе палладийсодержащего катализатора.

С использованием уравнения Аррениуса получены эффективные активационные параметры изученных реакций (табл. 5). Их величины указывают на то, что все изученные реакции протекают в кинетической области. При этом обнаружен компенсационный эффект (рис. 2), который может свидетельствовать в пользу общего механизма гидрирования молекул нитробензола, циклогексена и хлорбензола в присутствии 1 % Pd/C(ЭДА).

Таблица 5. Активационные параметры изученных реакций в присутствии 1 % Pd/C(ЭДА)

Субстрат	E^{\ddagger} , кДж/моль	$\Delta S^{\ddagger}_{298}$, Дж/(моль·К)
нитробензол	27 ± 3	-119 ± 9
циклогексен	22 ± 3	-138 ± 9
хлорбензол	40 ± 1	-82 ± 3

Условия реакции: 30 мг катализатора, 10 мг NaBH_4 , 10 мл этанола, 1 ммоль субстрата.

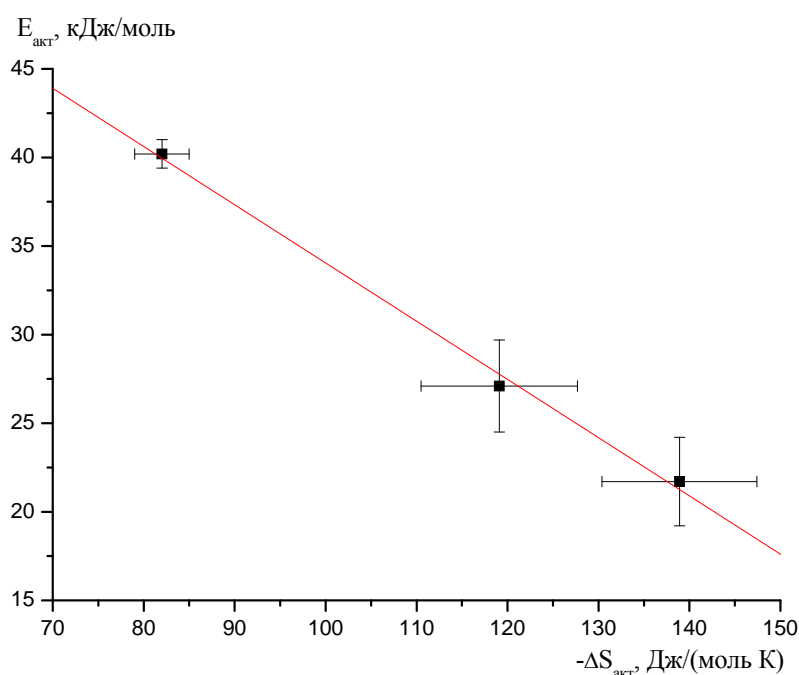


Рис. 2. Компенсационный эффект в гидрировании нитробензола, циклогексена и хлорбензола на 1 мас. % Pd/C(ЭДА) $R = -0.99807$ (коэффициент корреляции Пирсона)

Выводы

Таким образом, функционализация активированного угля этилендиамином с закреплением на его поверхности азотсодержащих групп способствует увеличению каталитической активности палладийсодержащего катализатора в реакциях гидрирования разных органических соединений.

Авторы выражают благодарность заведующему лабораторией водород-аккумулирующих материалов, к. хим. н. Тарасову Борису Петровичу, старшему научному сотруднику, к. хим. н. Арбузову А.А. (ИПХФ РАН г. Черноголовка), а также Полетаеву А.А. за помощь в инструментальных исследованиях образцов.

Литература

1. Лисицын А.С., Пармон В.Н., Дуплякин В.К., Лихолобов В.А. Современные проблемы и перспективы развития исследований в области нанесенных палладиевых катализаторов // Российский химический журнал. – 2006. – Т. 50, № 4. – С. 140–154.
2. Ефремов Е.В., Филиппов Д.В., Барбов А.В. Физико-химические свойства палладиевых адсорбентов как катализаторов реакций жидкофазной гидрогенизации // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2016. – Т. 52, № 3. – С. 272–277.
3. Radovic L.R., Rodriguez-Reinoso F. Carbon Materials in Catalysis // Chemistry and Physics of Carbon / Ed. P.A. Throver. Vol. 25. – N.Y.: Marsel Dekker, 1997. – P. 243–358.
4. Клюев М.В., Арбузов А.А., Магдалинова Н.А., Калмыков П.А., Тарасов Б.П. Палладийсодержащий графеновый материал: синтез и каталитические свойства // Журнал физической химии. – 2016. – Т. 90, № 9. – С. 1331–1335.
5. Магдалинова Н.А., Клюев М.В. Гидрирование нитро- и непредельных органических соединений на катализаторах, содержащих наноразмерные частицы палладия // Нефтехимия. – 2017. – Т. 57, № 6. – С. 645–650.
6. Калмыков П.А., Магдалинова Н.А., Клюев М.В. Жидкофазное гидродегалогенирование на металлсодержащих наноалмазах // Бутлеровские сообщения. – 2016. – Т. 47, № 8. – С. 1–9.
7. Калмыков П.А., Магдалинова Н.А., Клюев М.В. Жидкофазное гидрирование некоторых галогенбензолов в присутствии палладийсодержащих наноалмазов // Наногетерогенный катализ. – 2018. – Т. 3, № 2. – С. 109–115.
8. Калмыков П.А. Гидрирование органических соединений в присутствии палладийсодержащих углеродных наноматериалов: дис. ... канд. хим. наук. – Иваново: Ивановский государственный химико-технологический университет, 2016. – 133 с.
9. Крылов О.В. Гетерогенный катализ: учебное пособие для вузов. – М.: ИКЦ Академкнига, 2004. – 679 с.
10. Березин И.В., Клесов А.А. Практический курс химической и ферментативной кинетики. – М.: Изд-во МГУ, 1976. – 265 с.

Поступила в редакцию 12 марта 2020 г.

UDC 542.97:546.98

DOI: 10.21779/2542-0321-2020-35-3-103-110

Aminated Activated Carbon in Liquid-phase Hydrogenation of Organic Compounds

N.A. Magdalina, K.M. Puzakova, M.V. Klyuev

Ivanovo State University; Russia, 153025, Ivanovo, Ermak st., 39; klyuev@inbox.ru

The paper presents the results of a study of 1 wt.-% palladium-containing catalyst obtained on the basis of activated carbon brand PHO M200, modified with ethylene diamine. The structure and composition of samples based on modified activated carbon were studied by scanning electron

microscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy. It was shown that after functionalization of activated carbon with ethylene diamine, its structure does not change significantly, and a higher nitrogen content was recorded on the surface by energy dispersive X-ray spectroscopy as compared to untreated activated carbon, which remains even after palladium is supported. In model reactions of hydrogenation of nitrobenzene, cyclohexene and chlorobenzene under mild conditions (the solvent is ethanol, $T = 25\text{--}45\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 0.1\text{ MPa}$), a palladium-containing catalyst was tested. The catalytic properties of the obtained material are compared with palladium-containing analogues based on graphite oxide functionalized with ethylene diamine and activated carbon of the same brand. It was shown that the presence of nitrogen-containing groups on the surface of activated carbon contributes to an increase in the catalytic activity of the catalyst in liquid-phase hydrogenation of organic compounds: 1.2–1.5 times compared with industrial 1 % Pd/C and 4–7 times with nanoscale catalysts based on functionalized ethylene diamine graphite oxide depending on the substrate. In the hydrogenation reactions of nitrobenzene or cyclohexene, the obtained catalyst remains stable in two successive cycles, however, in the hydrodehalogenation of chlorobenzene, as well as 1 % Pd/C, it is poisoned by chloride ions, which significantly affects the hydrogenation of the second portion of the substrate.

Keywords: *activated carbon, ethylene diamine, palladium-containing catalysts, liquid-phase hydrogenation, nitrobenzene, cyclohexene, chlorobenzene.*

Received 12 March 2020