

Итоговый отчет по проекту
«Хемоселективное гидрирование 3-нитростирола в 3-виниланилин на нанесенных наноструктурированных золотосодержащих катализаторах»

Нуждин Алексей Леонидович, Пыряев Павел Андреевич

Проект посвящён изучению реакции селективного гидрирования 3-нитростирола в 3-виниланилин на нанесенных наноструктурированных золотосодержащих катализаторах. Целью работы являлась проверка разных подходов (вариация природы носителя, дисперсности нанесенного золота и условий проведения реакции, введение различных количеств промотирующих добавок платиновых металлов) к повышению каталитической активности нанесённых наноструктурированных золотосодержащих катализаторов в реакции жидкофазного гидрирования 3-нитростирола при сохранении высокой селективности в отношении восстановления нитрогруппы. Основными задачами проекта являются (i) изучение активности, селективности и стабильности катализаторов Au/Al₂O₃ и Au/C в реакции гидрирования 3-нитростирола в 3-виниланилин в жидкофазном проточном режиме в зависимости от природы носителя и дисперсности нанесенного компонента; (ii) исследование влияния добавок промоторов (Pd, Pt) и мольного отношения Pd(Pt):Au на активность катализатора с оптимальной дисперсностью активного компонента на выбранном носителе.

В ходе выполнения работ по проекту приготовлены образцы Au-содержащих катализаторов, отличающихся природой носителя (Al₂O₃ и сибунит) и размером гранул оксида алюминия (0.25-0.5 и 0.14-0.25 мкм), содержащих приблизительно 2 вес.% металла. Катализаторы Au/Al₂O₃ готовили методом «нанесение осаждением» из водного раствора H₂AuCl₄+NaOH (2.5 мг Au/мл). Синтез проводили в стеклянном реакторе (“утка”) при температуре 70°C и рН, равном 7, в течение 1 ч. При варьировании температуры термообработки от 300 до 800°C синтезирована серия образцов Au/Al₂O₃ с различным средним размером частиц золота ($d \sim 1.7, 2.3, 2.8$ и 5.7 нм), с узким распределением металлических частиц по размерам. Катализаторы Au/C готовили методом “катионной адсорбции” на углеродных носителях типа “Сибунит” из водного раствора [Au(NH₃)₄](NO₃)₃ (40 мл, 2.55 ммоль/л) при комнатной температуре в течение 2-х часов. Средний диаметр частиц золота в образцах определяли методом ПЭМ; согласно данным РФЭС, золото находится в металлическом состоянии. Характеристики носителей приведены в таблице 1, характеристики Au-содержащих катализаторов - в таблице 2.

Таблица 1. Характеристики носителей

Носитель	$S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	$V_{\text{пор}}$, см ³ /г	$d_{\text{пор}}$, нм
γ -Al ₂ O ₃	215	0.61	9.6
Сибунит-492	492	0.70	5.7
Сибунит-492* ⁽¹⁾	272	0.47	7.0
Сибунит-6	318	0.41	5.2

⁽¹⁾ Сибунит-492* -поверхность носителя модифицировали кипячением в растворе 15% HNO₃ для формирования дополнительного количества кислых групп

Таблица 2. Характеристики катализаторов Au/Al₂O₃ и Au/C.

шифр образца	носитель	фракция, мм	T_{calc} , °C	содержание Au, масс. %	ср. диаметр частиц, нм $d_1 \pm \sigma$
Au-133	γ -Al ₂ O ₃	0,25-0,50	300	1.91± 0.1	1.8 ± 0.3
Au-134-2	γ -Al ₂ O ₃	0.14-0.25	300	1.78± 0.1	1.7 ± 0.3
Au-134-4	γ -Al ₂ O ₃	0.14-0.25	500	1.80± 0.1	2.3 ± 0.4
Au-134-5	γ -Al ₂ O ₃	0.14-0.25	600	1.82± 0.1	2.8 ± 0.6
Au-134-6	γ -Al ₂ O ₃	0.14-0.25	800	1.85± 0.1	5.7 ± 1.5
Au/C-1	Сиб-492	0,25-0,50	400	1.1 ± 0.1	1.6 ± 0.4
Au/C-2	Сиб-492*	0,25-0,50	400	2.0 ± 0.1	2.3 ± 0.8
Au/C-3	Сиб-6	0,25-0,50	400	1.6 ± 0.1	1-18

Кроме того, приготовлены биметаллические катализаторы PdAu/Al₂O₃, PtAu/Al₂O₃ и AuPd/C с небольшим содержанием Pd(Pt) (таблица 3). Образование биметаллических частиц подтверждено данными анализа локального элементного состава методом рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии (РДЭС-ПЭМВР); а также изменением параметра a решетки золота в дифрактограммах образцов при увеличении содержания палладия. Характеристики Au-содержащих биметаллических катализаторов приведены в таблице 3.

Таблица 3. Характеристики биметаллических катализаторов.

шифр образца	носитель	фракция, мм	содержание Au, масс. %	содержание Au, масс. %	ср. диаметр частиц, нм $d_1 \pm \sigma$
Pd _{0,06} Au _{0,94} /Al ₂ O ₃	γ -Al ₂ O ₃	0,25-0,50	1,95	0,07	1.9±0.7
Pt _{0,05} Au _{0,95} /Al ₂ O ₃	γ -Al ₂ O ₃	0,25-0,50	1,74	0,09	2.2±0.8
Au _{0,91} Pd _{0,09} /C	Сиб-492	0,25-0,50	1,18	0,06	3.1±0.8

Подробные методики синтеза вышеописанных катализаторов представлены в промежуточном отчёте по проекту.

Тестирование катализаторов в реакции гидрирования нитроаренов проводили в проточной каталитической установке H-Cube Pro с наполненными катализатором картриджами CatCart®30 (длина 30 мм, диаметр 4 мм). В качестве реакционной смеси использовали 0,05 М раствор 3-нитростирола в толуоле, содержащий 0,5 об.% н-декана в

качестве внутреннего стандарта. Загрузка катализаторов составляла 175-190 мг. Обычно реакцию проводили при давлении водорода 10 бар, скорости подачи сырья 0,5 мл/мин. Пробы отбирали спустя 30 минут от начала реакции. Конверсию 3-нитростирола рассчитывали по внутреннему стандарту (н-декану). Селективность определяли, как отношение площади пика продукта к сумме площадей пиков всех продуктов реакции. Анализ реакционных смесей проводили с использованием газового хроматографа Agilent 6890N, укомплектованного капиллярной хроматографической колонкой 19091S-416 HP 5-MS, 60.0 m × 320 μm × 0.25 μm. Идентификацию продуктов превращения нитроаренов проводили методом хромато-масс-спектрометрии на приборе Agilent 7000B Triple Quad System.

В условиях рассматриваемого эксперимента реакция протекает при мольном отношении H_2 :субстрат $\geq 15:1$, т.е. водород в избытке, поэтому для оценки численного значения констант скорости не учитывалось изменение его концентрации в ходе протекания реакции. Принимая простейшую модель идеального вытеснения и первый порядок реакции по реагенту, оценивали константы скорости реакции.

Показано, что катализаторы Au/Al_2O_3 обеспечивает гидрирование 3-нитростирола (3-NS) до 3-виниланилина (3-VA) с высокой селективностью (таблица 1). Помимо 3-виниланилина среди продуктов реакции обнаружены 3-этиланилин (3-ЕА), а также 1-нитрозо-3-винилбензол (3-NVB) (схема 1). В отсутствие катализатора реакция не происходит.

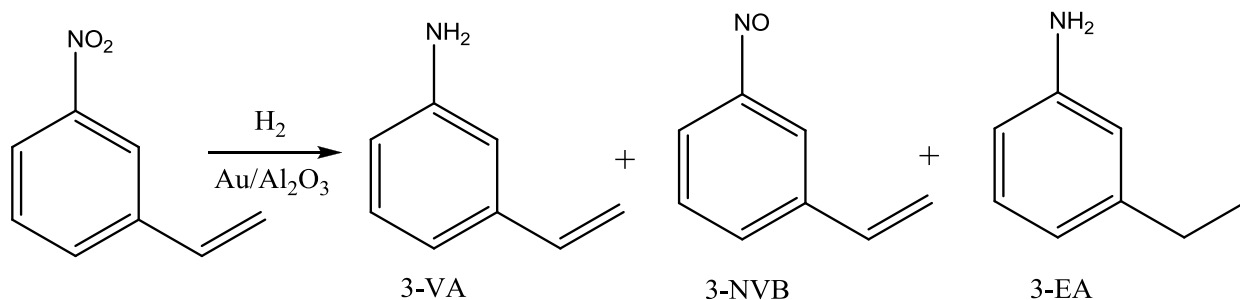


Схема 1.

Подобраны условия реакции, позволяющие проводить гидрирование 3-нитростирола в 3-виниланилин с высоким выходом: давление водорода 10 бар, температура 80°C, которые существенно мягче, чем приведённые в литературе условия проведения аналогичной реакции в реакторах автоклавного типа [1-3]. Первоначально водород подавался в 15 кратном избытке (H_2 :субстрат=15 (моль/моль), скорость подачи H_2 8,4 мл/мин). Однако при таких условиях, реакция происходит во внешне диффузионном режиме (таблица 1, № 1-4). Наблюдается средняя конверсия субстрата, которая слабо зависит от температуры. Оценили наблюдаемые константы скорости гидрирования 3-

нитростирола (таблица 1) и энергию активации. Вычисленная энергия активации (E_a) составляла 7,4 кДж/моль (рис. 1), что характерно для проведения реакции во внешне диффузионной области. Для увеличения конверсии субстрата и перехода из внешне диффузионной области увеличили подачу водорода до 60 мл/мин, в результате наблюдается значительное увеличение конверсии субстрата (таблица 1, № 5-7, 10-13). Для данных условий были оценены константы скорости и вычислены энергии активации, которые составляли 72 кДж/моль и 69 кДж/моль для катализаторов Au-133 и Au-134-2, соответственно (рис. 1). Данные значения энергии активации, вероятно, соответствует проведению реакции в смешанном внутренне диффузионном – кинетическом режиме. Надо отметить, что при изменении скорости подачи водорода от 28 мл/мин до 60 мл/мин в выбранных экспериментальных условиях не наблюдается изменения конверсии 3-нитростирола и селективности образования 3-виниланилина (таблица 1, № 6, 8-9).

Таблица 1. Гидрирование 3-нитростирола в присутствии катализаторов Au/Al₂O₃.

№	Кат.	Скорость подачи H ₂ , мл/мин	T, °C	Конверсия, %	Селек. 3-VA, %	Селек. 3-NVB, %	Селек. 3-EA, %	k, min ⁻¹
1	Au-133	8.4	70	54	94.8	3.0	2.2	1.03
2	Au-133	8.4	80	59	97.8	0.6	1.6	1.18
3	Au-133	8.4	90	60	98.4	0	1.6	1.22
4	Au-133	8.4	100	62	98.3	0	1.7	1.28
5	Au-133	60	60	57	92.8	3.8	3.4	1.12
6	Au-133	60	70	75	92.6	1.9	5.5	1.84
7	Au-133	60	80	97.5	92.6	0.6	6.8	4.90
8	Au-133	28	70	75	92.6	2.2	5.2	1.84
9	Au-133	42	70	74	92.1	2.0	5.9	1.79
10	Au-134-2	60	60	66	93.4	3.0	3.6	1.43
11	Au-134-2	60	70	88	92.4	1.7	5.9	2.81
12	Au-134-2	60	80	98.8	90.3	0.3	9.4	5.87
13 ¹	Au-134-2	60	60	78	93.1	2.6	4.3	2.01

Условия реакции: давление водорода 10 бар, скорость подачи сырья 0.5 мл/мин.

¹- давление H₂ 20 бар.

Как видно из таблицы 1 температура реакции существенно влияет на конверсию 3-нитростирола и распределение продуктов реакции. При повышении температуры происходит увеличение скорости гидрирования, вследствие чего снижается концентрация промежуточного продукта 1-нитрозо-3-винилбензола. При температуре 80°C выход целевого продукта 3-виниланилина превышал 90% при конверсии 3-нитростирола 97,5%. На рисунке 2 представлена зависимость селективности и выхода реакции по 3-виниланилину от конверсии 3-нитростирола при разных временах контакта.

Увеличение давления водорода также приводит к увеличению скорости гидрирования 3-нитростирола. Так, увеличение давления до 20 бар при 60°C приводит к увеличению константы скорости в 1,4 раза.

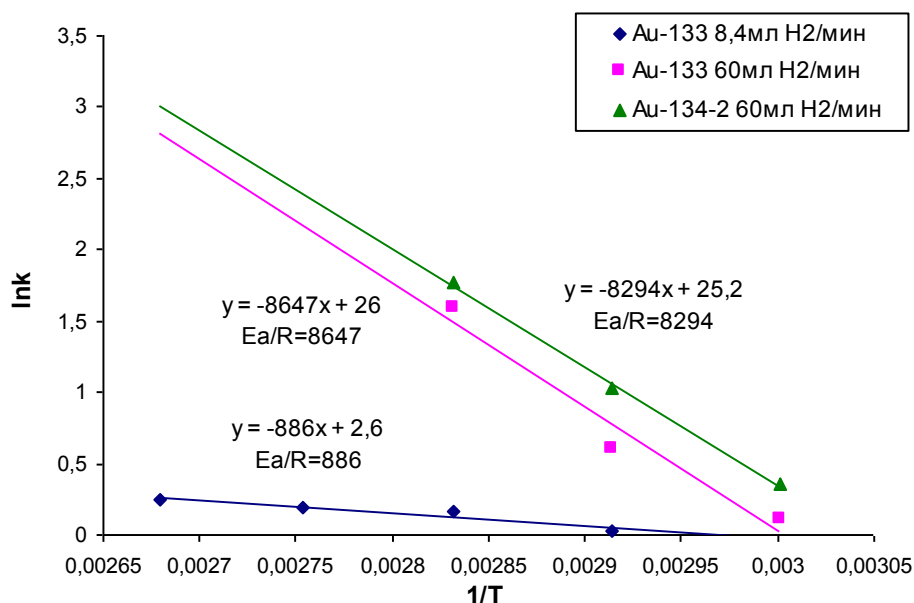


Рисунок 1. Оценка энергий активации реакции гидрирования 3-нитростирола в присутствии катализаторов Au-133 и Au-134-2.

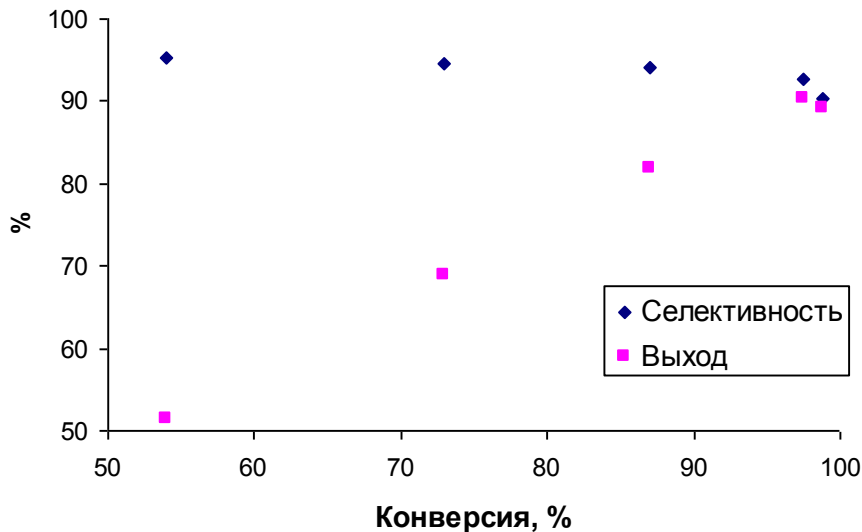


Рисунок 2. Влияние конверсии 3-нитростирола на селективность и выход реакции по 3-виниланилину при 80°C.

Изучено влияние среднего диаметра наночастиц золота на превращение 3-нитростирола в присутствии катализаторов Au/Al₂O₃, полученные результаты представлены в таблице 2. Согласно полученным результатам наиболее высокую активность продемонстрировал катализатор Au-134-4 со средним диаметром наночастиц Au 2,3 нм. Как увеличение среднего диаметра наночастиц Au до 2,8 нм, так и уменьшение

до 1,7 нм приводит к снижению каталитической активности. Катализатор Au-134-6, имеющий наибольший средний диаметр наночастиц 5,7 нм, продемонстрировал значительно более низкую активность в сравнении с остальными катализаторами. Селективность образования 3-виниланилина в присутствии катализатора Au-134-2 с наименьшим средним диаметром частиц 1,7 нм ниже, чем для Au-134-4 и Au-134-5.

Таблица 2. Влияние среднего диаметра наночастиц Au на превращение 3-нитростирола в присутствии Au/Al₂O₃.

№	Кат.	$d_1 \pm \sigma$, нм	Конверсия, %	Селек. 3-VA, %	Селек. 3-NVB, %	Селек. 3-EA, %	k, min ⁻¹
1	Au-134-2	1.7 ± 0.3	88	91.9	2.0	6.1	2.81
2	Au-134-4	2.3 ± 0.4	93	95.3	2.4	2.3	3.53
3	Au-134-5	2.8 ± 0.6	85	93.6	2.6	3.8	2.52
4	Au-134-6	5.7 ± 1.5	27	95.8	3.4	0.8	0.42

Условия реакции: давление водорода 10 бар, скорость подачи H₂ 60 мл/мин, температура 70°C, скорость подачи сырья 0,5 мл/мин.

В процессе реакции наблюдалось снижение активности катализаторов Au/Al₂O₃. На рисунках 3-4 приведены результаты тестирования катализатора Au-133 в течение 2х часов и зависимость константы скорости реакции от времени. После проведения реакции в образце катализатора определяли содержание Au, C и N, а также размер наночастиц Au. Содержание золота в использованном образце Au-133 составляло 1,83±0.1 вес% и практически не отличается от исходного, таким образом, вымывание золота в ходе реакции отсутствует или очень незначительное. В ходе реакции происходит некоторое укрупнение наночастиц золота. Так, после проведения реакции в течение 2х часов средний диаметр частиц Au составлял 2.3±0.4 нм против 1.8±0.3 нм в исходном образце. Однако, как показали наши результаты (таблица 2), такое изменение среднего диаметра наночастиц золота не может приводить к наблюдаемому существенному снижению активности. В образце катализатора Au-133 после реакции обнаружен углерод (содержание C 0,8 масс.%) и азот (содержание N 0,12 масс.%), то есть присутствуют углеродные отложения. Как сообщалось ранее, образования углеродных отложений является причиной снижения активности Au-содержащих катализаторов в реакции гидрирования нитроаренов [1,3]. Таким образом, снижение каталитической активности в реакции гидрирования 3-нитростирола в присутствии катализаторов Au/Al₂O₃, вероятно, главным образом происходит вследствие образования углеродных отложений, которые могут быть удалены прокаливание катализатора на воздухе при 300-400°C.

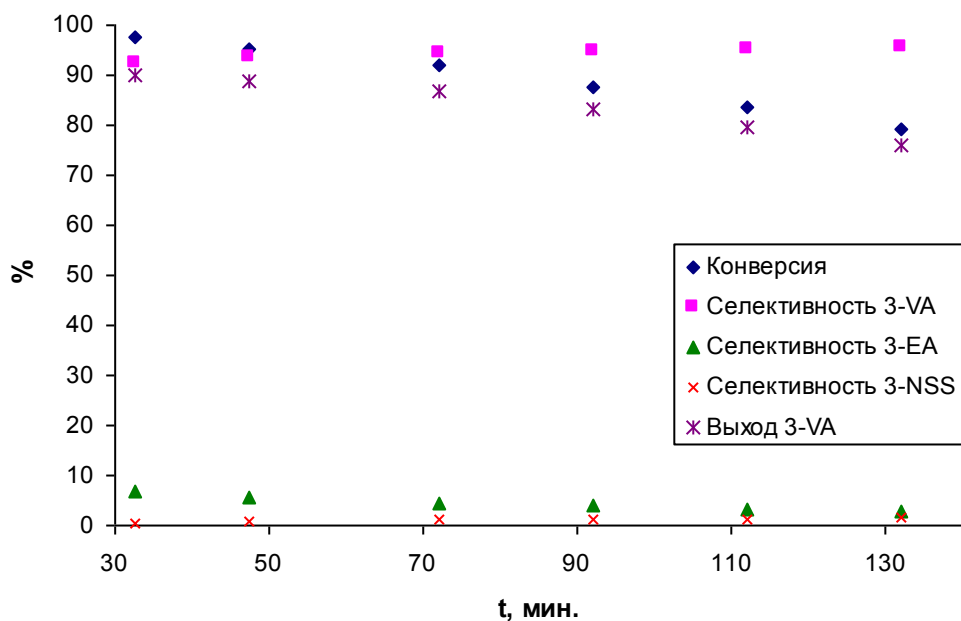


Рисунок 3. Гидрирование 3-нитростирола в присутствии катализатора Au-133 в течение 2х часов.

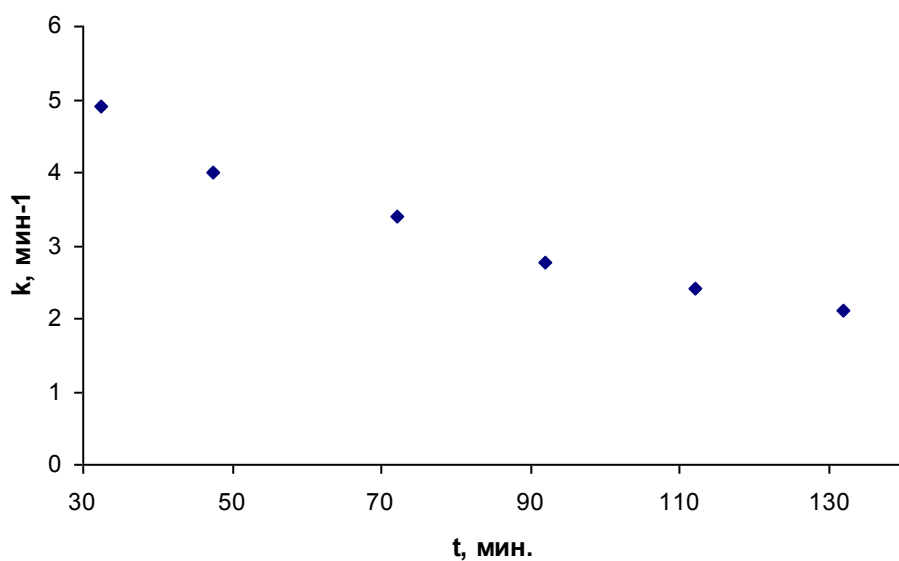


Рисунок 4. Изменение константы скорости гидрирование 3-нитростирола в присутствии катализатора Au-133 от времени реакции.

Показано, что природа носителя имеет ключевое значение для протекания реакции гидрирования 3-нитростирола в присутствии Au-содержащих катализаторов. В условиях аналогичным описанным выше (80°C, 10бар, скорость подачи сырья 0,5 мил/мин, скорость подачи H₂ 60 мл/мин) образцы Au/C(сibunит) не продемонстрировали активности в реакции гидрирования 3-нитростирола: размер частиц золота, размер пор углеродного носителя и его функциональный покров не оказывают влияния на активность.

Обнаружено, что биметаллические катализаторы AuPd(Pt)/Al₂O₃, содержащие небольшое количество Pd(Pt), демонстрируют высокую активность в реакции гидрирования 3-нитростирола, примерно на порядок превышающую соответствующие значения для Au/Al₂O₃. Однако селективность образования 3-виниланилина при этом ничтожно мала (таблица 3). Катализатор Au_{0,91}Pd_{0,09}/C также ведёт неселективное гидрирование 3-нитростирола.

Таблица 3. Гидрирование 3-нитростирола в присутствии биметаллические Au-содержащих катализаторов.

Шифр катализатора	T, °C	Конверсия, %	Селективность к 3-виниланилину, %
Pd _{0,06} Au _{0,94} /Al ₂ O ₃	40	93	≈0
Pt _{0,05} Au _{0,95} /Al ₂ O ₃	30	97	8
Au _{0,91} Pd _{0,09} /C	80	31	31

Таким образом, в ходе проведённых работ синтезировано и охарактеризовано 11 нанесённых Au-содержащих катализаторов: 3 образца Au/C(сибунит), 5 образцов Au/Al₂O₃, отличающихся размером наночастиц золота и фракцией носителя, а также биметаллические катализаторы Au_{0,91}Pd_{0,09}/C(сибунит), Au_{0,94}Pd_{0,06}/Al₂O₃ и Pt_{0,05}Au_{0,95}/Al₂O₃. Определены условия проведения реакции гидрирования 3-нитростирола в присутствии катализаторов Au/Al₂O₃, позволяющие проводить реакцию в смешанном внутренне диффузионном – кинетическом режиме и получать 3-виниланилин с высокими выходами при значительно более мягких условиях, чем в закрытых реакторах. При оптимальных условиях реакции выход целевого продукта превышал 90%. Селективное гидрирование 3-нитростирола в присутствии Au-содержащих катализаторов в проточном режиме осуществлено впервые. Показано, что природа носителя имеет ключевое значение для протекания реакции гидрирования 3-нитростирола в присутствии Au-содержащих катализаторов: Au/Al₂O₃ катализирует гидрирование 3-нитростирола до 3-виниланилина с высокой селективностью, тогда как катализаторы Au/C(сибунит) не демонстрируют активность в данной реакции. Биметаллические катализаторы Au-Pd(Pt) с небольшим содержанием Pd(Pt), нанесённые на Al₂O₃ и сибунит, катализируют неселективное гидрирование 3-нитростирола. Таким образом, в ходе выполнения проекта все поставленные задачи выполнены в полном объёме. Полученные результаты в настоящее время готовятся к публикации.

[1] A. Corma, P. Serna, Science, 2006, 313, 332.

[2] Y. Chen, J. Qiu, X. Wang, J. Xiu, J Catal., 2006, 242, 227.

[3] K. Shimizu, Y. Miyamoto, T. Kawasaki, et. al., J. Phys. Chem. C 2009, 113, 17803.

Рецензия на итоговый отчет по работе «Хемоселективное гидрирование 3-нитростирола в 3-виниланилин на нанесенных наноструктурированных золотосодержащих катализаторах» выполняемой в рамках конкурса молодежных поисковых проектов ИК СО РАН 2013 г.

Все стандартные критерии, такие, как актуальность исследования, цель и задачи, квалификация авторов, новизна конкретной работы, вопросов не вызывают, поэтому перейду непосредственно к рассмотрению отчета.

Из конкретных замечаний к написанию отчета следует отметить, чрезмерную краткость изложения, пренебрежение изложением подробностей, что затрудняет анализ работы. Принимая во внимание специализацию авторов, ясно, что в качестве основных результатов следует рассматривать синтезированные катализаторы и полученные каталитические характеристики, что, как-раз, изложено достаточно полно. Тем не менее, основные вопросы возникают именно за счет чрезмерно краткого изложения данных по охарактеризованию катализаторов физическими методами. Например:

1) Несмотря на то, что, можно поверить на слово авторам и принять тот факт, что «синтезирована серия образцов Au/Al_2O_3 с различным средним размером частиц золота ($d \sim 1.7, 2.3, 2.8$ и 5.7 нм), с узким распределением металлических частиц по размерам». И более того, что данные о размере частиц в табл. 2 (на странице 2), приведенные с указанием среднего размера (d) и стандартного отклонения (σ), действительно свидетельствуют о том, что распределение частиц по размерам в катализаторах описывается нормальным распределением. Хотелось бы увидеть экспериментальные данные не в виде таблиц, а в виде гистограмм, отражающих реальный вид распределения частиц Au по размерам в катализаторах Au/Al_2O_3 . Это очень важно в виду того, что авторы изучают влияние размера частиц на характеристики катализаторов Au/Al_2O_3 и делают в этом пункте критически важный для работы вывод. Без этих данных трудно оценить достоверность обнаружения данного эффекта, и приходится именно верить авторам.

2) С помощью какого метода определяли содержание углерода и азота в катализаторах Au/Al_2O_3 после их дезактивации в реакционной среде? Массовое содержание углерода 0,8 масс %, это много, или мало? Сколько углерода обычно содержится в исходных катализаторах Au/Al_2O_3 , есть ли он там вообще, или его содержание ниже предела обнаружения использованного неназванного метода? Что, по мнению авторов, является источником углерода, используемое сырье, или растворитель? Будет ли наблюдаться пониженная константа скорости на предварительно отреннированном в смеси: толуол – н-декан – водород, катализаторе Au/Al_2O_3 при подачи в реактор сырья? Если да, то возможна ли замена растворителя на более инертный к зауглероживанию?

3) «Таким образом, снижение каталитической активности в реакции гидрирования 3-нитростирола в присутствии катализаторов Au/Al_2O_3 , вероятно, главным образом происходит вследствие образования углеродных отложений, **которые могут быть удалены прокаливание катализатора на воздухе при 300-400°C**» Пусть и вероятно, и главным образом за счет зауглероживания. Однако, после прочтения последней фразы в приведенной цитате, возникает ожидание увидеть данные по регенерации катализаторов, но их нет. Поэтому мысль, изложенная в тексте, выглядит незаконченной. Если экспериментов по регенерации не сделано (или данные не приведены в отчете?), то в наличии последней фразы нет необходимости, тем более в указании конкретных температур удаления углеродных отложений.

4) Для рецензента, как для неспециалиста в области смешанного газо-жидкофазного катализа является неочевидными и требующими пояснений рассуждения о внешнедиффузионных ограничениях скорости реакции. При скорости подачи водорода 8,4 мл/мин при давлении 10 бар растворенный в толуоле водород не успевает продиффундировать к зернам катализатора, а при скорости его подачи 60 мл/мин (и при том же самом давлении 10 бар) он успевает достигнуть катализатора? По какой причине тогда существенно более крупные молекулы

сырья – 3-нитростирола успевают справиться с такой задачей? В этой части отчета уместно было бы сделать пояснение о том, какие именно стадии массопереноса в данном сложном процессе определяют именно протекание реакции во внешнедиффузионной области. Без таких пояснений приведенные данные трудно воспринимать и как-то оценивать. Это дополнительно обосновывается объемом итогового отчета – 8 страниц. Остается достаточно объема для более подробного изложения этих, не совсем понятных моментов.

5) Таблица 3, колонка 5. Точнее, таблица 3 на странице 2, в ней заголовок колонки 5. По контексту изложения следует читать «содержание Pd», а написано «содержание Au». Далее, на странице 4 обнаруживаем вновь таблицу 1. А на странице 6 – таблицу 2, и таблицу 3 на странице 8. Понятно, что отчет собирался, по меньшей мере, из двух документов. Но, следовало бы, на мой взгляд, уделить чуть больше времени на элементарное «причесывание» отчета.

Сделанные замечания не снижают научной ценности и новизны работы. Можно считать, что авторам удалось выполнить все заявленные задачи. Полученные данные представляют ценность в данной конкретной области, и, на мой взгляд, без сомнений будут опубликованы авторами. Поэтому считаю проект полностью выполненным. Однако отмечу, что авторам нужно внимательнее подходить к составлению отчетов и учитывать тот факт, что проверка степени выполнения проекта чаще всего осуществляется людьми, не являющимися «большими специалистами» в конкретной области, исследуемой авторами. Анализ результатов был бы намного проще с учетом данного факта, что можно адресовать авторам, как пожелание.

Н.с., к.х.н. Гуляев Р.В.

Рецензия

на итоговый отчёт Нуждина А.Л., Пыряева П.А. «Хемоселективное гидрирование 3-нитростирола в 3-виниланилин на нанесенных наноструктурированных золотосодержащих катализаторах»

Работа посвящена изучению возможности замены некаталитических методов восстановления 3-нитростирола в 3-виниланилин хемоселективным каталитическим гидрированием на нанесенных наноструктурированных золотосодержащих катализаторах.

Были синтезированы 11 нанесённых Au-содержащих катализаторов: 3 образца Au/C(сибунит), 5 образцов Au/Al₂O₃, отличающихся размером наночастиц золота и фракцией носителя, а также биметаллические катализаторы Au_{0,91}Pd_{0,09}/C(сибунит), Au_{0,94}Pd_{0,06}/Al₂O₃ и Pt_{0,05}Au_{0,95}/Al₂O₃. Скрининг катализаторов в условиях реакции показал, что природа носителя имеет ключевое значение для протекания реакции гидрирования 3-нитростирола в присутствии Au-содержащих катализаторов: Au/Al₂O₃ катализирует гидрирование 3-нитростирола до 3-виниланилина с высокой селективностью, тогда как катализаторы Au/C(сибунит) не демонстрируют активность в данной реакции. Биметаллические катализаторы Au-Pd(Pt) с небольшим содержанием Pd(Pt), нанесённые на Al₂O₃ и сибунит, катализируют неселективное гидрирование 3-нитростирола.

В ходе рецензирования промежуточного отчета, авторам было предложено ответить на закономерно возникающие вопросы:

- 1) с чем связано отсутствие активности всех образцах, нанесенных на углеродные материалы?
- 2) почему введение в катализатор AuPd/C-1 добавки 0,06 масс.% Pd способствует появлению активности и вызывает значительное снижение селективности реакции в сравнении с лучшим катализатором Au/Al₂O₃-1 и неселективное протекание реакции? Связано ли это с изменениями зарядового состояния Au и образованием твердого раствора замещения?

Однако, детальное изучение рецензентом итогового отчета не привело к пониманию данного явления. Образцы крайне слабо охарактеризованы физико-химическими методами исследования, необходимыми для подробного анализа. В тексте присутствуют лишь отписки типа «...средний диаметр частиц золота в образцах определяли методом ПЭМ; согласно данным РФЭС, золото находится в металлическом состоянии.» и «образование биметаллических частиц подтверждено данными анализа локального элементного состава методом рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии (РДЭС-ПЭМВР); а также изменением параметра *a* решетки золота в дифрактограммах образцов при увеличении содержания палладия.» без приведения

соответствующих снимков ПЭМ, РФЭС, РФА и численного значения интригующего параметра a . Не представляется возможным оценить правильность выводов авторов. Кроме того, отсутствуют данные по величине удельной поверхности для всех синтезированных катализаторов, что затрудняет понимание того, где стабилизируется активный компонент после нанесения. Рецензент выражает надежду, что эти данные будут фигурировать в презентации и авторы совершенно обосновано смогут на них опираться.

Также вызывает вопросы методика исследования активности катализаторов. В частности, для тестирования в целевой реакции катализаторов на углеродных носителях были использованы образцы на различных носителях, содержащие от 1.1 до 2 масс % Au. Рецензенту осталось не ясным причина сопоставления данных образцов по размеру частиц, а не по массовому содержанию активного компонента. Для корректного проведения эксперимента с целью сопоставления каталитической активности и выявления влияния природы носителя на размер частиц золота необходимо одинаковое массовое содержание активного компонента. Почему, как следует из отчета, загрузка разных катализаторов варьировалась и составляла 175-190 мг?

В ходе проведённой работы авторами были определены условия проведения реакции гидрирования 3-нитростирола в присутствии катализаторов Au/Al₂O₃, позволяющие проводить реакцию в смешанном внутренне диффузионном – кинетическом режиме и получать 3-виниланилин с высокими выходами при значительно более мягких условиях, чем в закрытых реакторах. При оптимальных условиях реакции выход целевого продукта на лучшем катализаторе Au-134-4 (с размером частиц Au 2.3 нм) превышал 90%. Однако этот результат является перманентным, так как уже после 2х часов нахождения в реакционной среде наблюдалось снижение активности катализаторов вследствие спекания частиц Au и зауглероживания поверхности катализатора. При этом авторы утверждают, что углеродные отложения могут быть удалены прокаливанием катализатора на воздухе при 300-400°C. Это утверждение представляется ошибочным, так как традиционно углерод выжигают при более высоких температурах прокаливания в районе 500°C (что значительно выше исходной температуры прокаливания катализаторов и может привести к значительному изменению их структуры). Кроме того, процесс регенерации с большой вероятностью будет приводить к дальнейшему спеканию частиц золота из-за локальных перегревов активных центров катализатора при горении на них углеродных отложений.

Таким образом, не смотря на большое количество полученных образцов и проведенных каталитических экспериментов, основная цель работы по разработке эффективных катализаторов гидрирования, позволяющих заменить используемый в промышленности некаталитический процесс получения замещенных анилинов, не выглядит достигнутой на данном этапе работы. Однако, вследствие поисковой направленности нашего конкурса, сделанные замечания не снижают общего положительного восприятия данной работы, которую рекомендуется продолжать и профинансировать в полном объеме .