

Промежуточный отчёт
«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. На начальном этапе работ по проекту был синтезирован ряд нанесённых золотосодержащих катализаторов, изучено влияние природы носителя на проведение реакции гидрирования 3-нитростирола, а также определены условия проведения данной реакции. Кроме того, были получены предварительные результаты по активности золото-палладиевых катализаторов в реакции гидрирования 3-нитростирола.

Катализатор Au/Al₂O₃ был приготовлен методом «нанесение осаждением». В качестве носителя использовали γ -Al₂O₃ с размером частиц 0,2-0,5 мкм, $S_{\text{ВЕТ}} = 215 \text{ м}^2/\text{г}$, суммарным объемом пор – 0,61 см³/г и средним диаметром пор – 9,6 нм. Непосредственно перед приготовлением катализатора носитель высушивали в термошкафу на воздухе при 110°C в течение 8 ч. Навеску носителя встряхивали с водным раствором H₂AuCl₄+NaOH, содержащим 2.5 мг Au/мл, в стеклянном термостатируемом реакторе статического типа при 70°C и pH 7 в течение 1 ч, многократно промывали теплой дистиллированной водой, сушили в вакууме при комнатной температуре в течение 20 ч и прокачивали на воздухе при 300°C в течение 4 ч.

Катализаторы Au/C были приготовлены методом “катионной адсорбции”. В качестве носителей использовали мезопористые графитоподобные углеродные носители типа сибунит, характеристики которых приведены в таблице 1. Данные носители использовали как без предварительной обработки, так и после окисления раствором 15% HNO₃ (кипячение в течение 1ч, с последующей многократной промывкой дистиллированной водой и сушкой).

Химическое состояние поверхности окисленного угля определяли обратным титрованием щелочей различной силы, предварительно провзаимодействовавших с поверхностными группами угля. [Boehm H.P. in *Advances in Catalysis and Related Subjects*, Vol. 16, D.D. Eley, H. Pines, P.V. Weisz (Eds.). New York: Academic Press, 1966, P. 179]. По данным титрования общее количество кислотных групп составляло 0,766 мг-экв/г (карбоксильных – 0,097 мг-экв/г, лактонных – 0,497 мг-экв/г и фенольных – 0,172 мг-экв/г).

Таблица 1. Характеристики углеродных носителей.

Углеродный носитель	$S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	$V_{\text{пор}}$, см ³ /г	$d_{\text{пор}}$, нм
сиб-492	492	0.70	5.7
сиб-492 окисл HNO ₃	272	0.47	7.0
сиб-6	318	0.41	5.2

Гранулы сибунита (1 г) перемешивали с дистиллированной водой (4 мл) при комнатной температуре в течение 30 мин. После декантации к углю приливали водный раствор [Au(NH₃)₄](NO₃)₃ (40 мл, 2.55 ммоль/л), полученную суспензию перемешивали в течение 2 ч и фильтровали. Твердый остаток промывали на фильтре водой, откачивали с помощью вакуумной системы до остаточного давления 0.05 Торр и прокаливали в токе H₂ (80 мл/мин) при 400°C в течение 4 ч. Перечень приготовленных образцов Au-содержащих катализаторов приведен в таблице 2.

Таблица 2. Характеристики нанесённых катализаторов Au/Al₂O₃ и Au/C, использованных в работе.

шифр образца	носитель	содержание Au, масс. %	ср. диаметр частиц, нм $d_1 \pm \sigma$
Au/Al ₂ O ₃ -1	γ -Al ₂ O ₃	2.0	1.9 ± 0.4
Au/C-1	сиб-492	1.1	1.6 ± 0.4
Au/C-2	сиб-492 окисл. HNO ₃	2.0	2.3 ± 0.8
Au/C-3	сиб-6	1.6	полидисперсный образец (d_1 1-18 нм)

Для приготовления катализатора AuPd/C навеску сибунита (сиб-492, 6 г) перемешивали с водным раствором [Au(NH₃)₄](NO₃)₃ (240 ml, 2.55 mM) при комнатной температуре в течение 8 ч, после чего суспензию фильтровали. Твердую часть промывали водой, сушили в вакууме и прокаливали в токе H₂ (80 мл/мин) при 300°C в течение 1 ч. Чтобы ввести палладий, образец Au/C, приготовленный описанным выше способом, пропитывали по влагоемкости раствором Pd(NO₃)₂ в 1.15 M HNO₃, содержащим такое количество палладия, которое следует нанести. Пропитанный носитель перемешивали в течение 1 ч и оставляли на воздухе при комнатной температуре на ночь для испарения воды. Воздушно-сухой образец переносили в трубчатый реактор из пирекса и прокаливали в токе аргона при 120°C в течение 2 ч и затем при 250°C в течение 3 ч для удаления нитрат-ионов. После этого образец охлаждали в токе аргона до 120°C, аргон заменяли водородом, вновь

повышали температуру до 250°C со скоростью 3°C/мин и обрабатывали образец при этой температуре в токе H₂ (80 мл/мин) в течение 2 ч. В результате был приготовлен катализатор AuPd/C-1, содержащий 1,18 масс.% золота и 0,06 масс.% палладия.

Для приготовления золото-палладиевого катализатора на оксиде алюминия, использовали метод “прямого окисления-восстановления”. Алюмооксидный носитель пропитывали по влагоемкости раствором Pd(NO₃)₂ в 0.15 М HNO₃, сушили на воздухе в течение ночи, прокаливали в токе Ar при 120°C в течение 2 ч и при 250°C в течение еще 3 ч. Нанесенные оксидные формы палладия восстанавливали в токе H₂ (80-100 мл/мин), нагревая образец от 120 до 250°C со скоростью 3°C/мин и выдерживая его при этой температуре в течение 2 ч. Катализатор Pd/Al₂O₃ после восстановления охлаждали в токе H₂ до комнатной температуры, продували аргоном, переносили без контакта с воздухом в термостатированный статический реактор, заполненный аргоном, и закрывали стеклянной пробкой. Золото вводили «нанесением-осаждением» из водного раствора HAuCl₄, к которому предварительно добавляли NaOH до pH ~7. Готовый раствор HAuCl₄ + NaOH (11 мл) после продувки аргоном вносили в реактор, содержащий 1.5 г свежевосстановленного образца Pd/Al₂O₃. Суспензию быстро нагревали до 70°C и интенсивно встряхивали в течение 1 ч в атмосфере Ar. Затем твердую часть отфильтровывали, сушили в вакууме при 60-80°C в течение 8 ч и восстанавливали в токе H₂ при 250°C в течение 2 ч. Катализатор, приготовленный этим способом, (AuPd/Al₂O₃-1) содержал 1,93 масс.% Au и 0,03 масс.% Pd.

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 реакционных смесей использовали 0,05 М растворы 3-нитростирола в толуоле, содержащие 0,5 % (v/v) н-декана в качестве внутреннего стандарта. Реакцию проводили при температуре 70-80°C, давлении водорода 10 бар, скорости потока сырья 0,25-1 мл/мин, соотношении H₂:субстрат (mol/mol)=15:1. Соотношение продуктов реакции определяли на газовом хроматографе Agilent 6890N с капиллярной 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.

Было изучено влияние природы носителя на протекание реакции гидрирования 3-нитростирола в присутствии Au-содержащих катализаторов. Показано, что Au/Al₂O₃-1 катализирует хемоселективное гидрирование 3-нитростирола (рисунок 1). В отсутствие катализатора реакция не происходит. Конверсия 3-нитростирола составляла примерно 85%, селективность образования 3-виниланилина 98,4% и сохранялись в ходе реакции.

После тестирования катализатора в течение 2х часов содержание золота в использованном образце Au/Al₂O₃-1 не отличается от исходного.

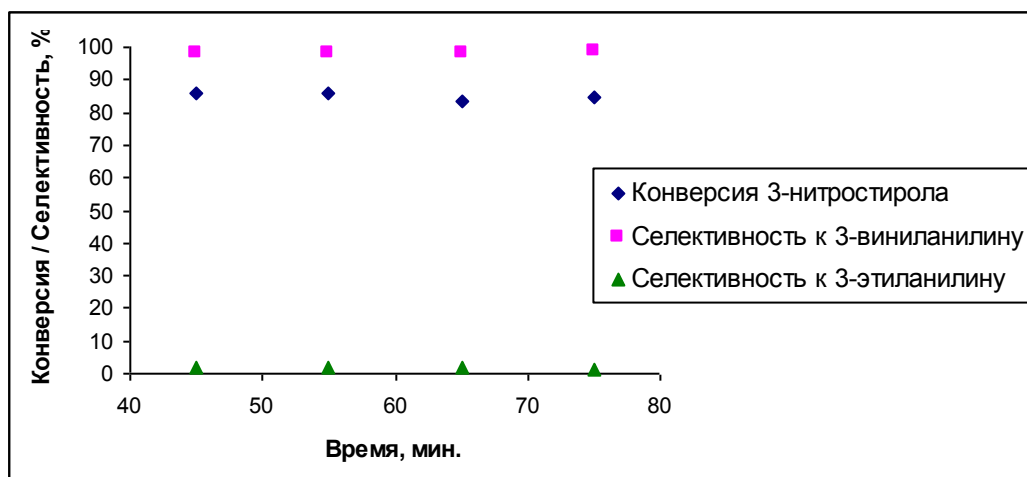


Рис. 1 Гидрирование 3-нитростирола в присутствии Au/Al₂O₃-1 (175 мг), 80°C, 10 бар, 0,25 мл/мин, H₂:субстрат=15.

В аналогичных условиях был протестирован высокодисперсный образец Au/C-1, однако видимой активности катализатор не показал. Для проверки активности также были взяты полидисперсный образец, содержащий частицы от 1 до 18 нм с более широкими порами (Au/C-3) и образец, содержащий большое количество функциональных групп на поверхности (Au/C-2). Однако эти образцы также не показали сколько-нибудь значимых результатов активности в изучаемой реакции. Таким образом, катализаторы 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 катализатор AuPd/C-1 ведёт неселективное гидрирование 3-нитростирола (рисунок 1). Также была протестирована активность катализатора AuPd/Al₂O₃-1. В предварительном эксперименте при 70°C, 10 бар, 0,25 мл/мин, H₂:субстрат=15 в присутствии 265 мг катализатора конверсия 3-нитростирола была 8,3%. При этом селективность образования 3-виниланилина составляла лишь 94,1%. Данный результат свидетельствует о том, что даже введение в катализатор, столь небольшой добавки Pd, как 0,03 масс.%, вызывает значительное снижение селективности реакции в сравнении с Au/Al₂O₃-1 (селективность образования 3-виниланилина 98,4% при конверсии 3-нитростирола 85%).

Таким образом, в ходе проведённых работ на начальном этапе синтезировано и охарактеризовано 6 нанесённых Au-содержащих катализаторов: 3 образца Au/C(сibunит), 1 образец Au/Al₂O₃, а также биметаллические катализаторы AuPd/C(сibunит) и AuPd/Al₂O₃ с низким содержанием палладия. Определены условия проведения реакции гидрирования

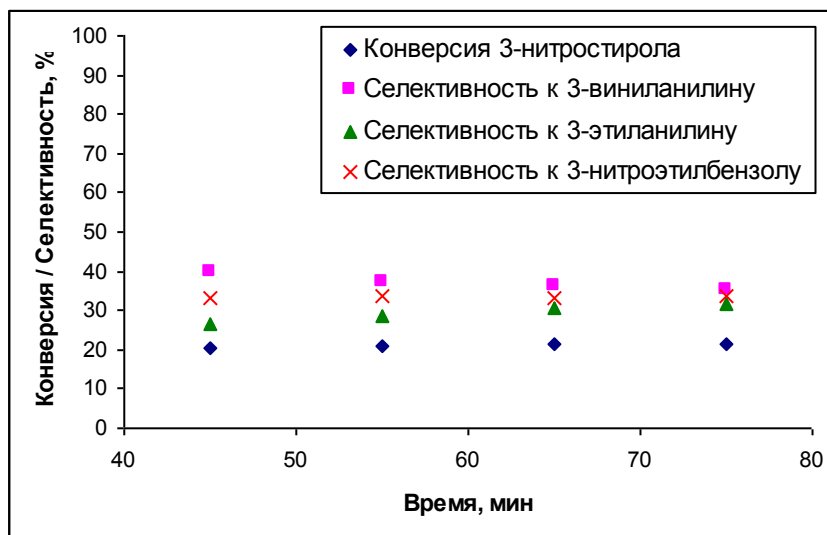


Рис. 2 Гидрирование 3-нитростирола в присутствии AuPd/C-1(193,3 мг), 80°C, 10 бар, 0,25 мл/мин, H_2 :субстрат=15.

3-нитростирола. Изучено влияние природы носителя на протекание реакции гидрирования 3-нитростирола в присутствии Au-содержащих катализаторов. Показано, что Au/Al₂O₃ катализирует гидрирование 3-нитростирола до 3-виниланилина с высокой селективностью, тогда как катализаторы Au/C(сибунит) не демонстрируют активность в данной реакции. Катализатор AuPd/C-1, содержащий 1,18 масс.% Au и 0,06 масс.% Pd, катализирует неселективное гидрирование 3-нитростирола. Другой биметаллический катализатор AuPd/Al₂O₃-1, содержащий 1,93 масс.% Au и 0,03 масс.% Pd, согласно предварительным данным демонстрирует значительно меньшую селективность образования 3-виниланилина в сравнении с Au/Al₂O₃-1. Поэтому перспективный образец катализатора AuPd/Al₂O₃ должен содержать менее 0,03 масс.% Pd (мольное соотношение Au:Pd>35). Полученные результаты создают основу для успешного выполнения оставшихся задач в рамках проекта.

Программа исследований на следующие 3 месяца:

1. Приготовление серии катализаторов Au/Al₂O₃ с различной дисперсностью Au. Изучение активности, селективности и стабильности катализаторов Au/Al₂O₃ в реакции гидрирования 3-нитростирола в 3-виниланилин в жидкофазном проточном режиме в зависимости от дисперсности нанесенного компонента.
2. Изучение влияния температуры и давления на активность катализатора Au/Al₂O₃ с оптимальной дисперсностью активного компонента.
3. Синтез образцов катализаторов M-Au/Al₂O₃ (M-Pd,Pt), содержащих менее 0,03 масс.% Pd(Pt) (мольное соотношение Au:Pd>35). Исследование их каталитической активности.

Рецензия

на промежуточный отчёт Нуждина А.Л., Пыррева 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. В промышленности замещённые анилины получают посредством хемоселективного восстановления соответствующих нитроаренов стехиометрическими количествами восстановителей, таких как Fe/HCl, H₂S или NaHS. Данный некаталитический процесс обеспечивает высокую селективность реакции, однако его существенным недостатком является большее количество отходов.

Основными задачами проекта являлись (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.

Для решения поставленных задач авторами проекта в рамках первого этапа исследований, необходимых для промежуточного отчета, было заявлено:

- Приготовление серий катализаторов Au/Al₂O₃ и Au/C с различным средним размером частиц золота в диапазоне от 2 до 12 нм и узким распределением частиц по размерам, а также образцов наноструктурированных золотых катализаторов, модифицированных палладием или платиной, с различным мольным соотношением Pd(Pt):Au.
- Исследование полученных образцов методами РФА, ПЭМ/EDS, ЭСДО, РФЭС, селективная хемосорбция газов, позволяющие получить информацию о фазовом составе катализаторов, морфологии и химическом состоянии нанесенного компонента, поверхностном составе биметаллических частиц.

Анализируя отчет можно утверждать, что к его сильной стороне можно отнести приготовленческую часть. В ходе проведённых работ на начальном этапе с использованием различных (зачастую довольно сложных) методик приготовления было синтезировано 6 нанесённых на различные носители Au-содержащих катализаторов, приведенных в таблице 1:

Таблица 1.

шифр образца	носитель	содержание Au, масс. %	ср. диаметр частиц, нм $d_1 \pm \sigma$
Au/Al ₂ O ₃ -1	γ -Al ₂ O ₃	2.0	1.9 ± 0.4
Au/C-1	сиб-492	1.1	1.6 ± 0.4
Au/C-2	сиб-492 окисл. HNO ₃	2.0	2.3 ± 0.8
Au/C-3	сиб-6	1.6	полидисперсный образец (d _i 1-18 нм)
AuPd/C-1	сиб-492	1.24(1.18:0.06)	-
AuPd/Al ₂ O ₃ -1	γ -Al ₂ O ₃	1.96(1.93:0.03)	-

Однако, на этом сильные стороны отчета заканчиваются. Рецензентом были выявлены следующие недочеты:

- В задачах первого этапа авторами было заявлено «приготовление серий катализаторов Au/Al₂O₃ и Au/C с различным средним размером частиц золота в диапазоне от 2 до 12 нм» с целью установления влияния размерного эффекта на протекание реакции гидрирования 3-нитростирола. Однако, изучение таблицы 1 приводит к заключению, что в действительности были приготовлены лишь образцы с преимущественным размером частиц Au ~2 нм. Да, авторы заявляют, что приготовление серии образцов на одном носителе является их дальнейшей целью, однако, на взгляд рецензента, это является «передергиванием» задач по заявленным в аннотации проекта этапам.
- Отсутствуют данные по среднему диаметру частиц для образцов AuPd/C-1 и AuPd/Al₂O₃-1, что затрудняет их сопоставление с другими образцами.
- В рамках представленного отчета видно, что была проведена попытка изучения влияния природы носителя на протекание реакции гидрирования 3-нитростирола в присутствии Au-содержащих катализаторов. Для тестирования в целевой реакции катализаторов на углеродных носителях были использованы образцы на различных носителях, содержащие от 1.1 до 2 масс % Au (см. табл. 1). 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.
- Ни один из представленных образцов не охарактеризован с помощью заявленных на первом этапе методов физико-химических исследований. Это в ряде случаев вызывает дополнительные вопросы:

- 1) с чем связано отсутствие активности всех образцов, 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?
 - Обсуждая каталитическую часть, авторы оперируют терминами активность и селективность. Однако не понятно, как сравнивать катализаторы по активности между собой, так как не рассчитывается скорость реакции, по которой можно было бы сравнить частицы золота разного размера и структуры.

Сделанные замечания рекомендуются для устранения на дальнейших этапах выполнения представленной работы, которая рекомендуется для продолжения дальнейшего финансирования.

Рецензия на промежуточный 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.

Актуальность работы, показанная в аннотации, не вызывает сомнений. Заявленная цель и поставленные задачи являются корректными и соответствуют уровню выполняемого проекта. Квалификация авторов и предлагаемые ими подходы к решению поставленных задач также не вызывают вопросов.

Однако при прочтении аннотации работы и текста промежуточного отчета возникает ряд замечаний и вопросов.

Формальные замечания относятся к оформлению текста отчета. Необходимо избегать различного наименования физических величин, например: «240 ml, 2.55 mM» и «40 мл, 2.55 ммоль/л». И также неочевидных сокращений, например «0,5 % (v/v) n-декана» смысл которых можно понять только по контексту предложения, особенно, учитывая то, что существуют общепринятые обозначения: % мольных, % об. Данные замечания носят рекомендательный характер и не влияют на научную ценность полученных в работе результатов.

К сожалению, авторам работы не удалось избежать ряда «вольностей» при написании отчета. Так, в тексте аннотации к проекту в пункте 1 о предлагаемых подходах к решению поставленных в работе задач присутствует следующее предложение «Методы исследования: РФА, ПЭМ/EDS, ЭСДО, РФЭС, селективная хемосорбция газов, позволяющие...». Далее, в промежуточном отчете, присутствуют экспериментальные данные, изложенные тезисно и безосновательно. Например: «После тестирования катализатора в течение 2х часов содержание золота в использованном образце Au/Al₂O₃-1 не отличается от исходного.». А также данные о распределении частиц золота по размеру, приведенные в таблице 2 отчета. При этом не указывается, с помощью каких методов исследования получена данная информация, несмотря на то, что данные методы предлагаются в аннотации. На взгляд рецензента, такое научное повествование неприемлемо. Необходимо указывать, с помощью каких методов была получена та, или иная информация, приводимая в тексте отчета. В явном виде в работе описаны только способ приготовления катализаторов, характеристики каталитической установки и параметры измерения каталитических свойств исследованных образцов. Именно по этой причине создается впечатление о том, что авторы не выполнили вторую часть пункта 1 предлагаемых подходов к решению поставленных задач, в аннотации проекта.

Из конкретных вопросов можно выделить следующие:

1. В тексте аннотации указывается, что предварительно был исследован катализатор Au/ δ -Al₂O₃, содержащий 2,0 масс.-% Au. Однако, в работе в качестве носителя использовали γ -Al₂O₃. С чем связан переход от использования δ -Al₂O₃ к использованию γ -Al₂O₃?
2. Неясно, почему в случае катализатора PdAu/Al₂O₃ первым наносится палладий, а в последствии золото, тогда, как в случае катализатора PdAu/C последовательность нанесения металлов обратная?
3. Для рецензента осталась неочевидной причина выбора температуры проведения реакции гидрирования именно: 70-80°C. Является ли это ограничением за счет используемой установки? Или это ограничение следует из свойств собственно, исследуемой каталитической реакции? На взгляд рецензента, здесь уместны пояснения, т.к. данный вопрос вытекает из другого более фундаментального вопроса: «Как изменится конверсия в исследуемой реакции с использованием катализатора Au/Al₂O₃-1 при изменении температуры (см. рис.1)? Достижима ли полная конверсия при сохранении 100%-ной селективности на данном катализаторе?». По мнению рецензента, данный вопрос является очень важным для выполняемой работы, т.к. из этого следуют следующие замечания:

1. Экспериментально показав отсутствие активности в исследуемой реакции на катализаторах серии Au/C и снижение селективности при добавлении палладия к золотосодержащему катализатору на основе оксида алюминия (PdAu/Al₂O₃) авторы делают весьма неочевидный и протеворечивый вывод *«Поэтому перспективный образец катализатора AuPd/Al₂O₃ должен содержать менее 0,03 масс.% Pd (мольное соотношение Au:Pd>35)»*

По мнению рецензента, перспективный катализатор уже получен - это Au/Al₂O₃-1. Показано, снижение селективности при добавлении палладия, из чего следует, что добавка палладия, напротив, нежелательна. Есть стойкое желание получить объяснения того, как авторы пришли данному выводу.

Неомотря на сделанные замечания и заданные вопросы, рецензент считает первый этап поискового проекта выполненным. Т.к. соблюдено главное условие – поисковый характер работы и при этом, в достаточной степени выполнены пункты 1 и 2 предлагаемых путей к решению задач.

Н.с., к.х.х. Гуляев Р.В.