

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 541.128

ГИДРИРОВАНИЕ АЦЕТОФЕНОНА ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ
И АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ НА Pt-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ,
НАНЕСЕННЫХ НА ВОССТАНАВЛИВАЕМЫЕ ОКСИДЫ

© 2019 г. К. В. Виканова^{a,*}, Е. А. Редина^a, Г. И. Капустин^a, Н. А. Давшан^a, Л. М. Кустов^{a,b}

^aРоссийская академия наук, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва, Россия

^bМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

* e-mail: ks.vikanova@yandex.ru, ks.vikanova@yandex.ru

Поступила в редакцию 23.03.2018 г.

Полная конверсия ацетофенона достигнута на катализаторе 1%Pt/CeO₂–ZrO₂ за 2 ч при комнатной температуре и атмосферном давлении. Показано, что катализаторы, нанесенные на синтезированные церий-циркониевые носители, обладают аномально высоким поглощением водорода в области температур от –50 до +25°C и значительно превосходят по активности коммерческие образцы в реакции гидрирования ацетофенона.

Ключевые слова: ацетофенон, наночастицы Pt, церий-циркониевые носители, гидрирование кетонов, спилловер водорода

DOI: 10.1134/S004445371901031X

Реакция гидрирования кетонов – один из важнейших процессов в органическом синтезе, позволяющих получать вторичные спирты различного строения. Например, 1-фенилэтанол (продукт гидрирования ацетофенона) широко применяется в пищевой, косметической и фармацевтической промышленности [1]. Известный способ осуществления этого процесса – восстановление стехиометрическими агентами [2, 3]; к недостаткам данного метода следует отнести высокую токсичность используемых восстановителей. Также в данной реакции широко применяются гомогенные катализаторы [4, 5], использование которых осложняет отделение продуктов реакции от катализатора. В связи с этим наиболее привлекательным становится гидрирование на гетерогенных катализаторах, отвечающих принципам “зеленой химии” и обеспечивающих возможность рециклизации катализатора. В работе [6] гидрирование кетонов на никельсодержащих гетерогенных катализаторах позволило получить продукт с выходом не более 80%; реакцию проводили при температуре 90°C и давлении водорода 9 атм. Использование благородных металлов, таких как платина и палладий, обычно требует менее “жестких” условий реакции. Авторами [7] было показано, что на катализаторах 5%Pt/Al₂O₃ конверсия ацетофенона составила 90%, но реакцию проводили в течение 24 ч при комнатной температуре и давлении водорода 8 атм. Другая группа ученых [8] обнаружила, что на катализаторе

5%Pd/C конверсия ацетофенона не превышала 80% при проведении реакции в достаточно жестких условиях: давление водорода 30 атм, температура 40°C.

Основная задача настоящей работы – создание эффективного гетерогенного катализатора, способного проводить реакцию гидрирования кетонов (на примере ацетофенона) в обычных условиях при комнатной температуре и атмосферном давлении. В качестве носителей для разрабатываемых катализаторов были выбраны легко восстанавливаемые оксиды: TiO₂, CeO₂, CeO₂–ZrO₂. Особое внимание уделялось синтезу церий-циркониевых оксидных подложек, которые известны в качестве носителей не только для катализаторов окисления, но и для катализаторов гидрирования [9, 10]. Введение ионов циркония в кристаллическую решетку оксида церия облегчает редокс-процесс Ce³⁺ ↔ Ce⁴⁺ и улучшает взаимодействие носителя с платиной, создавая дополнительные активные центры для активации карбонильной группы ацетофенона.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез носителей

Синтез смешанных оксидных носителей CeO₂–ZrO₂ осуществляли методом соосаждения прекурсоров металлов из рабочих растворов, аналогично методике, описанной в [11]. В качестве

прекурсора для циркониевых растворов использовали $ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ (99.5%; Acros Organics), $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (98%, Sigma-Aldrich); в качестве прекурсора для рабочего церий-содержащего раствора использовали $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ (98+%, Alfa Aesar). Для синтеза образца 1%Pt/CZ-комм использовали коммерческий носитель $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ фирмы ООО “Экоальянс” (Свердловская область, Новоуральск).

Синтез церий-циркониевых носителей состава $0.8CeO_2-0.2ZrO_2$ (мольное отношение) выполняли в несколько этапов: требуемое количество $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ растворяли в $H_2O_{дист}$ в концентрации 1 г соединения на 2.5 мл воды без нагревания. Полученный раствор разбавляли изопропанолом (99%) в соотношении 1.7 мл *i*-PrOH на 1 мл церийсодержащего раствора. После разбавления проводили перемешивание полученного раствора при комнатной температуре в течение 1 ч. Для приготовления цирконийсодержащего раствора предварительно растворяли навеску щавелевой кислоты в $H_2O_{деион}$ при температуре 60°C для получения раствора с концентрацией 2.3 М. Далее требуемое количество прекурсора циркония добавляли к раствору щавелевой кислоты в соотношении 45 мг/мл. Затем обогрели выключали, полученный цирконийсодержащий раствор разбавляли изопропанолом в соотношении 1 : 1. После разбавления проводили перемешивание полученного раствора при комнатной температуре в течение 1 ч. Затем растворы сливали при интенсивном перемешивании и добавляли раствор аммиака до достижения pH 9.15. Полученную суспензию перемешивали в течение 30 мин, затем фильтровали на воронке Бюхнера с использованием водоструйного насоса и промывали $H_2O_{деион}$. Осадок сушили при температуре 70°C в течение 12 ч и прокаливали в муфельной печи при температуре 400°C в закрытом тигле в течение 4 ч.

В качестве прекурсора оксида циркония в синтезированных церий-циркониевых смешанных оксидах использовали соли $ZrO(NO_3)_2 \cdot 8H_2O$ или $ZrOCl_2 \cdot xH_2O$. Полученные образцы носителей обозначали CZ–N и CZ–Cl, соответственно.

Синтез катализаторов

Нанесенные платиносодержащие катализаторы с содержанием платины 1 мас. % синтезировали методом pH-контролируемого осаждения прекурсора. Сначала требуемое количество раствора H_2PtCl_6 (5.6 мМ) разбавляли 50 мл $H_2O_{деион}$ и перемешивали раствор в течение 10 мин. Затем проводили гидролиз прекурсора добавлением раствора Na_2CO_3 (0.1 М) до достижения pH 7, после чего вносили навеску носителя. Полученную суспензию интенсивно перемешивали 30 мин без нагревания и в течение 3 ч при температуре 60°C.

Затем добавляли $HNO_{3разб}$ для достижения суспензией pH 4 и перемешивали еще в течение 30 мин. После этого определяли степень осаждения Pt реакцией на присутствие ионов платины в маточном растворе. Осадок отделяли центрифугированием (15 мин, 6000 об/мин) и промывали $H_2O_{деион}$, затем сушили под вакуумом с использованием роторного испарителя до полного удаления воды ($P = 60$ бар, $T = 50^\circ C$). Полученный катализатор нагревали в токе водорода в U-образном кварцевом реакторе до 250°C со скоростью 8 К/мин, затем восстанавливали при этой температуре в течение 2 ч. Синтезированные катализаторы охарактеризовывали методами БЭТ, ТПВ- H_2 , РФА и ПЭМ.

Физико-химические методы исследования

Проведенная электронная микроскопия (ПЭМ). Оптимизацию аналитических измерений проводили в рамках описанных ранее подходов [12–14]. Перед съемкой порошкообразные образцы помещали из суспензии в изопропанол на медные сетки диаметром 3 мм, покрытые слоем углерода. Микроструктуру образцов изучали методом ПЭМ на электронном микроскопе Hitachi HT7700. Съемку изображений вели в режиме регистрации прошедших электронов (режим светлого поля) при ускоряющем напряжении 100 кВ.

Рентгеновский микроанализ (EDS-SEM). Исследование образцов методом EDS-SEM проводили с использованием энергодисперсионного рентгеновского спектрометра Oxford Instruments X-max 80 при ускоряющем напряжении 30 кВ и рабочем расстоянии 15 мм.

Рентгенофазовый анализ (РФА). Фазовый состав образцов и размер первичных кристаллов кристаллических фаз определяли методом РФА. Регистрацию рентгенограмм проводили на приборе DRON-2 в Ni-фильтрованном CuK_{α} -излучении ($\lambda = 0.1542$ нм) в режиме пошагового сканирования (с шагом 0.02°) в интервале $2\theta = 10^\circ-80^\circ$. Идентификацию фазового состава осуществляли соотношением позиции и интенсивности линий на рентгенограмме с данными ICDD (Международного центра данных по дифракции рентгеновского излучения). Средний размер наночастиц рассчитывали по уширению рентгеновских дифракционных линий в соответствии с уравнением Шерера.

Термопрограммированное восстановление водородом (ТПВ- H_2)

ТПВ-измерения проводили на лабораторной проточной установке, оснащенной системой очистки газов, кварцевым U-образным реактором, ловушкой паров воды и детектором по теп-

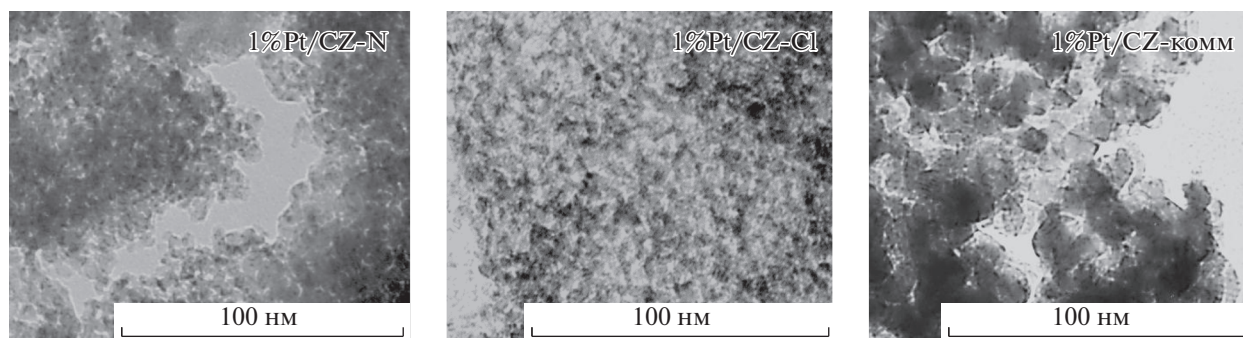


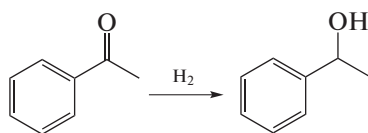
Рис. 1. Микрофотографии Pt-содержащих катализаторов, нанесенных на различные носители.

лопроводности. Детектор калибровали по восстановлению образца CuO (Aldrich-Chemie GmbH, 99%), обработанного в токе Ag при 300°C. Все эксперименты проводили с ловушкой водяных паров, которую охлаждали до -100°C . Образцы 1%Pt/MeO_x массой 140–170 мг отдували в токе Ag при 250°C в течение 90 мин. Затем катализаторы охлаждали с использованием смеси этанола и жидкого азота в качестве охлаждающей смеси до -50°C и термостатировали при этой температуре в течение 60–90 мин. Нагрев от -50 до 25°C проводили в токе смеси газов 4.6% H₂/Ar (30 мл/мин) со скоростью нагрева 10 К/мин. Образец выдерживали при комнатной температуре (25°C) до тех пор, пока не прекращалось поглощение водорода. Эксперимент повторяли 10 раз для каждого образца.

Определение удельной площади поверхности ($S_{\text{БЭТ}}$). Изотермы адсорбции–десорбции N₂ получали на приборе ASAP 2020 Plus “Micromeritics” при температуре 77 К. Для расчета удельной площади поверхности образцов применяли метод БЭТ.

Каталитические испытания

Реакцию жидкофазного гидрирования ацетофенона:



проводили при атмосферном давлении и комнатной температуре. Для приготовления реакционной смеси навеску катализатора (50 мг) помещали в круглодонную колбу и проводили продувку системы водородом в течение 30 мин. Затем в реактор приливали раствор ацетофенона в этаноле 0.2 М (1.5 мл) при помощи крана подачи реакционной смеси. Реакцию проводили при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке со скоростью 900 грм. По завершении эксперимента прекращали перемешивание. Жидкую фазу отде-

ляли от катализатора центрифугированием и отбирали пробу для проведения анализа продуктов реакции.

Анализ жидких продуктов гидрирования ацетофенона осуществляли на газожидкостном хроматографе Хроматек Кристалл 5000.2 с пламенно-ионизационным детектором (ПВД) и капиллярной колонкой с нанесенной фазой FFAP (2 мм × 25 м) при ступенчатом нагреве колонки от 80 до 190°C. Идентификацию пиков проводили на основании экспериментально полученных времен удерживания индивидуальных соединений (ацетофенон, 1-фенилэтанол, этанол). Строение и чистоту получаемого 1-фенилэтанола подтверждали методами спектроскопии ¹H и ¹³C ЯМР.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В результате БЭТ-исследований было установлено, что удельная поверхность синтезированных и коммерческого церий-циркониевых носителей в ~3 раза превосходит удельную поверхность оксида церия. Площади удельной поверхности синтезированных носителей и коммерческого образца CeO₂–ZrO₂ практически не отличались, как и средний размер частиц носителя, который составлял 5–6 нм (табл. 1).

Следует отметить, что образец CZ–Cl характеризуется наличием остаточного хлора (табл. 2).

На микрофотографиях образцов 1%Pt/CZ–N и 1%Pt/CZ–Cl (рис. 1) видно равномерное распределение наночастиц платины по поверхности носителя. При этом средний размер частиц платины в катализаторах, нанесенных на синтезированные церий-циркониевые и коммерческие носители (CZ–комм. и CeO₂), составляет ~3–5 нм; наименьший размер наночастиц Pt (3 нм) наблюдался в образце 1%Pt/CZ–Cl (табл. 1).

В ходе ТПВ-исследований восстановленных катализаторов было обнаружено значительное поглощение водорода в области от -50 до 25°C на церий-содержащих катализаторах. Рассчитанное мольное отношение H₂:Pt для катализаторов

Таблица 1. Морфологические характеристики используемых носителей и нанесенных катализаторов

Носитель	Ce : Zr (моль/моль)	$S_{\text{БЭТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	Фазовый состав носителя (РФА)	ОКР частиц носителя (РФА)	Средний размер частиц Pt (ПЭМ)
CeO ₂	—	38	CeO ₂ кубическая фаза $a = 5.41 \text{ \AA}$	15	5
TiO ₂ -P25	—	61	TiO ₂ анатаз (78%), рутил (22%)	20	2
CZкомм.	0.75 : 0.25	103	CeO ₂ кубическая фаза $a = 5.41 \text{ \AA}$	12	5
CZ-Cl	0.8 : 0.2	108	CeO ₂ кубическая фаза $a = 5.41 \text{ \AA}$	5	3
CZ-N	0.8 : 0.2	104	CeO ₂ кубическая фаза $a = 5.41 \text{ \AA}$	5	4

1%Pt/CZ-N и 1%Pt/CZ-Cl во много раз больше стехиометрического: 11.34 и 14.21 соответственно. Это может быть обусловлено процессом восстановления носителя в местах контакта с металлической платиной в результате спилловера водорода, вызванного эффектом сильного взаимодействия наночастиц восстановленной платины с носителем. Анализ ТПВ-кривых катализаторов 1%Pt/CeO₂ и 1%Pt/CZ-комм также указывает на завышенное поглощение водорода в этой области, но рассчитанное мольное соотношение H₂/Pt в ~2 раза ниже этого показателя для катализаторов, нанесенных на синтезированные церий-циркониевые носители (табл. 3). Поглощение водорода катализатором 1%Pt/TiO₂ близко к стехиометрическому. Наличие интенсивного низкотемпературного спилловера водорода на синтезированных катализаторах Pt/CZ обусловлено низкотемпературной активацией молекулы H₂, что свидетельствует о возможности “перехвата” этого активированного водорода и использования его в реакции гидрирования в обычных условиях.

Реакцию гидрирования ацетофенона на Pt-содержащих катализаторах проводили при атмосферном давлении и комнатной температуре в стеклянной двугорлой колбе при тщательном перемешивании. Единственным продуктом жидко-

фазного гидрирования ацетофенона является 1-фенилэтанол. Наибольшая конверсия субстрата была достигнута на катализаторах, нанесенных на синтезированные церий-циркониевые носители, что коррелирует с данными ТПВ для этих образцов, согласно которым, они обладают наибольшим поглощением водорода при комнатной температуре.

Конверсия ацетофенона на катализаторах, нанесенных на коммерческие носители TiO₂, CeO₂ и CZ-комм составила 35, 32 и 25% соответственно. Наилучший результат для катализатора, нанесенного на оксид титана, может быть обусловлен высокодисперсным состоянием наночастиц Pt ($d = 2 \text{ нм}$) на TiO₂.

Наиболее активным в гидрировании ацетофенона до 1-фенилэтанола является катализатор 1%Pt/CZ-N. Конверсия ацетофенона на этом образце выше, чем на катализаторе 1%Pt/CZ-Cl (рис. 2), несмотря на то, что оба катализатора характеризуются интенсивным спилловером водорода при температурах от -50 до 25°C, а также катализаторы обладают одинаковыми морфологическими характеристиками. Подобное различие может быть обусловлено использованием различных прекурсоров циркония при синтезе носителей, в связи с чем присутствие остаточного хлора на носителе, полученного из ZrOCl₂, может негативно влиять на конверсию ацетофенона. Необходимо отметить, что катализатор, нанесенный на промышленный образец церий-циркониевого носителя, проявлял наименьшую активность в исследуемой реакции. Следовательно, на активность синтезированных катализаторов в реакции гидрирования ацетофенона влияет не только со-

Таблица 2. Элементный состав синтезированных носителей, ат. %

Образец	Ce	Zr	Cl
CZ-N	81.02	18.98	—
CZ-Cl	78.85	18.02	0.03

Таблица 3. Поглощение водорода восстановленными катализаторами

Катализатор	1%Pt/TiO ₂	1%Pt/CeO ₂	1%Pt/CZ-комм	1%Pt/CZ-Cl	1%Pt/CZ-N
H ₂ :Pt (моль/моль)	1.10	4.64	6.46	14.21	11.34

став катализатора, его морфология, но и способ его приготовления, в частности, используемые соли-прекурсоры.

Таким образом, на образце 1%Pt/CZ–N была достигнута конверсия >99% за 2 ч при комнатной температуре и атмосферном давлении, что превосходит опубликованные результаты. Так, авторы [15] ранее исследовали гидрирование ацетофенона в условиях переноса водорода от изопропанола, используемого в качестве растворителя, на катализаторе 1.5%Pt/TiO₂. Максимальная конверсия ацетофенона составила 91% за 2 ч, но этот результат был достигнут только в присутствии стехиометрического количества щелочи в реакционной смеси и температуре реакции 76°C. В другой работе [16] максимальная конверсия 96.5% была достигнута на катализаторах 3%Pd/CNT при 60°C за 4 ч.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Платиносодержащие катализаторы, нанесенные на синтезированные церий-циркониевые носители, обладают высокой каталитической активностью в реакции гидрирования ацетофенона при комнатной температуре и атмосферном давлении. На катализаторе 1%Pt/CZ–N за 2 ч достигается полная конверсия субстрата, что более чем в 2 раза, превосходит конверсию на катализаторах, нанесенных на коммерческие носители CeO₂, TiO₂ и CZ. Данные результаты согласуются с полученными при ТПВ-анализе, указывающи-

ми на завышенное поглощение водорода катализаторами 1%Pt/CZ–N и 1%Pt/CZ–Cl вследствие возникновения эффекта спилловера водорода, однако различие в активности этих катализаторов в реакции гидрирования ацетофенона указывает на сильное влияние способа приготовления носителя.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 17-73-20282). Авторы выражают благодарность И.В. Мишину за проведение РФА-исследований и Отделу структурных исследований ИОХ РАН за исследование образцов методом электронной микроскопии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dong F., Zhou Y., Zeng L. et al. // *Molecules*. 2017. V. 22. № 1. P. 131.
2. Phco N., Mirtaghizadeh M., Setamdideh D. // *Orient. J. Chem*. 2016. V. 32. № 3. P. 1539.
3. Du J., Gang Xu, Lin H. et al. // *Green Chem*. 2016. V. 18. P. 2726.
4. Lazar A., Silpa S., Vinod C.P., Singh A.P. // *J. Molec. Catal*. 2017. V. 440. P. 66.
5. Barbato C., Baldino S., Ballico M. et al. // *Organometallics*. 2018. V. 37. P. 65.
6. Trasarti A.F., Bertero N.M., Apesteguía C.R., Marchi A.J. // *Appl. Catal. A: General*. 2014. V. 475. P. 282.
7. Liu H., Lu G., Guo Y. et al. // *Catal. Commun*. 2009. V. 10. P. 1324.
8. Hiyoshi N., Sato O., Yamaguchia A., Shirai M. // *Chem. Commun*. 2011. V. 47. P. 11546.
9. Wei S., Zhao Y., Fan G. et al. // *Chem. Eng. J*. 2017. V. 322. P. 234.
10. Bhogswararao S., Srinivas D. // *J. Catal*. 2012. V. 285. P. 31.
11. Kirichenko O.A., Graham G.W., Chun W., McCabe R.W. // *Stud. Surf. Sci. Catal*. 1998. V. 118. P. 411.
12. Kachala V.V., Khemchyan L.L., Kashin A.S. et al. // *Russ. Chem. Rev*. 2013. V. 82. P. 648.
13. Ananikov V.P., Gordeev E.G., Egorov M.P. et al. // *Mendeleev Commun*. 2016. V. 26. P. 365.
14. Ananikov V.P., Eremin D.B., Yakukhnov S.A. et al. // *Mendeleev Commun*. 2017. V. 27. P. 425.
15. Alonso F., Riente P., Rodríguez-Reinoso F. et al. // *J. Catal*. 2008. V. 260. P. 113.
16. Xiang Y., Lu Y., Xu T. et al. // *J. Molec. Catal. A: Chemical*. 2011. V. 351. P. 70.

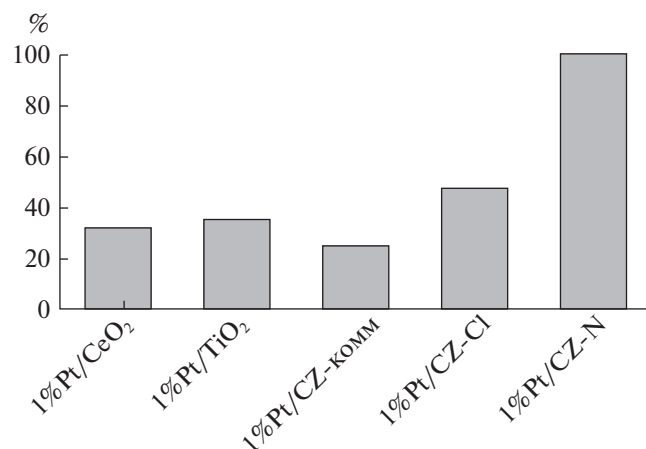


Рис. 2. Конверсия ацетофенона на катализаторах, нанесенных на различные носители.