

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 544.478;542.973

СЕЛЕКТИВНОЕ ЖИДКОФАЗНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ
НИТРОСОЕДИНЕНИЙ В ПРИСУТСТВИИ Fe–Cu-НАНОЧАСТИЦ

© 2020 г. А. А. Шестеркина^{a,b,*}, А. А. Стрекалова^{a,b}, Л. М. Кустов^{a,b,c}

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

^bНациональный технологический университет МИСиС, Москва, Россия

^cХимический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*e-mail: anastasiia.strelkova@mail.ru

Поступила в редакцию 05.07.2019 г.

После доработки 05.07.2019 г.

Принята к публикации 03.09.2019 г.

Синтезированы биметаллические Fe–Cu-оксидные наночастицы, нанесенные на силикагель, которые катализируют гидрирование нитробензола до анилина и динитробензолов до фенилендиаминов в относительно мягких условиях реакции: 200°C, p_{H_2} – 1.3 МПа, 4 ч, 700 об./мин. Каталитические свойства нанесенных биметаллических Fe–Cu-катализаторов зависят от способа синтеза, состава образцов и от условий термической обработки. Синергетический эффект взаимодействия между Cu и Fe в гидрировании нитробензола, 1,3- и 1,4-динитробензолов наблюдается в присутствии биметаллического Fe–Cu-катализатора, полученного методом соосаждения.

Ключевые слова: Fe–Cu/SiO₂-катализаторы, селективное гидрирование, нитробензол, динитробензол, биметаллические наночастицы

DOI: 10.31857/S0044453720060217

Каталитическое восстановление нитрогрупп в ароматических моно- и динитросоединениях на гетерогенных катализаторах является ключевым методом получения аминов как в лабораторной практике, так и в промышленности [1–3]. В свою очередь, ароматические амины широко используются в синтезе различных соединений тонкого органического синтеза, красителей, уретанов, а также фармацевтической промышленности [4, 5]. Наиболее эффективными гетерогенными катализаторами для гидрирования моно- и динитросоединений являются системы на основе благородных металлов, в частности, Pt [6–8], Pd [9–11], Ru [12], а также некоторых неблагородных – Ni [13–16]. Однако, данные катализаторы, несмотря на их высокую эффективность, имеют ряд существенных недостатков, в числе которых высокое содержание активного компонента в составе образцов и, следовательно, высокая стоимость, быстрая дезактивация активной поверхности. Применение никельсодержащих систем требует высоких температур и высокого давления водорода, а также длительного времени реакции [15, 16].

Несмотря на возрастающий научный интерес к переходу от благородных металлов в составе катализаторов к более доступным, эффективным и экологически безвредным Fe-каталитическим

системам, на данный момент существует всего несколько публикаций по гидрированию нитросоединений на железосодержащих системах [17–19]. Необходимо упомянуть, что для осуществления процесса в качестве источника водорода в этих исследованиях применяли гидразин-гидрат.

Так, в работе [17] описаны нанесенные катализаторы 8%Fe₂O₃/C для селективного восстановления нитробензола. В качестве источника водорода использовали гидразин – гидрат. При проведении реакций в мягких условиях (атмосферное давление и 60°C) за время реакции 90 мин получена 100% селективность образования анилина при 95% конверсии нитробензола.

В работе [18] применение в качестве катализатора металлического железа, иммобилизованного в ионной жидкости (“ИммFe-ИЖ”), в реакции межфазного гидрирования *n*-динитробензола позволило получить в качестве конечного продукта только *n*-нитроанилин с селективностью 99% при конверсии *n*-ДНБ 88%. Реакцию проводили при температуре 110°C в этиленгликоле с добавлением гидразин-гидрата в течение 12 ч.

Таким образом, становится интересным получение железосодержащих каталитических систем, которые были бы активны в жидкофазном

восстановлении нитросоединений при использовании водорода в качестве восстановителя в сравнительно мягких условиях реакции.

Целью настоящего исследования является исследование каталитических свойств биметаллических железо-медных катализаторов в селективном восстановлении нитро-групп в нитробензоле и 1,3- и 1,4-динитробензолах в соответствующие амины.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез биметаллических Fe–Cu-катализаторов, нанесенных на носитель SiO₂-КСКГ ($S_{уд} = 108 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$, $V_{пор} = 1.05 \text{ см}^3 \text{ г}^{-1}$, $D_{пор} = 26 \text{ нм}$, ХИМ-МЕД, Россия), осуществляли двумя различными способами – методом совместного осаждения прекурсоров Cu и Fe (Cu(NO₃)₂, Fe(NO₃)₃), термическим гидролизом мочевины (DPU) и методом последовательной пропитки на внешнюю поверхность носителя из раствора прекурсора Fe ((NH₄)₃[Fe(C₂O₄)₃] · 3H₂O), а затем прекурсора Cu (Cu(NO₃)₂) с промежуточной сушкой железосодержащего образца (ПП). Подробное описание синтеза образцов приведено в нашей ранее опубликованной статье [20]. После нанесения прекурсоров образцы сушили при 80–100°C, а затем прокаливали в атмосфере воздуха при температуре 300°C в течение 4 ч. Температуру прокаливания выбирали на основании результатов термического анализа образцов. Прокаленные образцы восстанавливали при 300°C в течение 2 ч в токе водорода. Температуру восстановления выбирали на основании результатов термопрограммированного восстановления водородом (ТПВ-H₂). Для сравнения каталитических свойств были также синтезированы монометаллические катализаторы Fe/SiO₂ и Cu/SiO₂ по аналогичным методикам.

Содержание меди в биметаллических образцах составляло 1, 3 и 6 мас. %, железа – 3 и 6 мас. %. Прокаленные образцы обозначены индексом “С”, восстановленные – “Н”. Физико-химическая характеристика катализаторов была проведена с использованием методов ПЭМ, DRIFTS-СО, РФА.

Исследование каталитической активности синтезированных катализаторов в реакции жидкофазного гидрирования ароматических нитросоединений ($C_{NO_2} = 0.16 \text{ М}$ в ТГФ, $n_{NO_2} : n_{\Sigma Me} = 9$) проводили при исходном давлении водорода 1.3 МПа при температуре 200°C и интенсивном перемешивании 700 об./мин. Время проведения реакции составляло 4 ч.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Синтезированные моно- и биметаллические железо-медные образцы были исследованы в реакции жидкофазного гидрирования нитросоединений с получением аминов в сравнительно мягких условиях реакции. Результаты каталитических испытаний представлены в табл. 1.

Из представленных результатов, можно отметить, что прокаленные монометаллические железосодержащие образцы являются малоэффективными – за 4 ч проведения реакции максимальная конверсия нитробензола составила всего 17–20% (табл. 1, № 1, 2). Эффективность монометаллического медного катализатора, полученного методом осаждения, в несколько раз выше – за то же время реакции конверсия нитробензола составила 73%.

Каталитические свойства биметаллических Fe–Cu-образцов, главным образом, зависят от метода синтеза. Так, синергетический эффект взаимодействия между Cu и Fe в гидрировании нитробензола наблюдается в присутствии образца, полученного методом соосаждения гидролизом мочевины 6Fe–3Cu–DPU–300С, эффективность которого примерно в 2 раза превышает эффективность образца 6Fe–3Cu–ПП–300С, полученного методом пропитки. За время проведения реакции конверсия нитробензола на образце 6Fe–3Cu–DPU–300С составила 98% с количественным выходом анилина. Такая же тенденция наблюдается и в гидрировании динитробензолов. Наиболее эффективными в гидрировании 1,3- и 1,4-динитробензолов являются образцы, полученные методом DPU. За 4 часа проведения реакции гидрирования 1,3- и 1,4-динитробензолов на катализаторе 6Fe–3Cu–DPU–300С достигнута полная конверсия исходных субстратов с высокой селективностью по фенилендиамину 82 и 87%, соответственно (табл. 1, № 12, 16). Низкую селективность образцов, полученных методом ПП, рассчитанную по внутреннему стандарту, в гидрировании динитробензолов можно объяснить протеканием побочных реакций с образованием продуктов, не детектируемых ГЖХ, вероятно, продуктов конденсации. Различия в поведении каталитической активности Fe–Cu-образцов в зависимости от метода синтеза можно сопоставить с данными физико-химических исследований этих образцов. Согласно исследованиям ТПВ-H₂ и СЭМ-ЭДС, получение Fe–Cu–ПП-образцов методом последовательной пропитки приводит к выводу о слабом взаимодействии оксидных частиц железа и меди, в то время, как получение образцов методом DPU позволяет получать смешанные биметаллические оксидные фазы Fe–Cu–О [20, 21], Таким образом, наиболее оптимальным методом получения активных и высокоселективных железо-медных катализато-

Таблица 1. Каталитические свойства Fe–Cu/SiO₂-катализаторов в гидрировании нитросоединений R–NO₂ $\xrightarrow{\text{Fe-Cu/SiO}_2}$ R–NH₂

№	Катализатор	X, %	Продукт	S, %
Субстрат – нитробензол				
1	6Fe-DPU-300C	20	Анилин	100
2	6Fe-П-300C	17	Анилин	100
3	3Cu-DPU-300C	73	Анилин	100
4	6Fe-3Cu-ПП-300C	56	Анилин	100
5	6Fe-3Cu-DPU-300C	98	Анилин	100
6	6Fe-3Cu-DPU-300H	72	Анилин	100
7	3Fe-6Cu-DPU-300C	45	Анилин	100
8	6Fe-6Cu-DPU-300C	52	Анилин	100
9	6Fe-1Cu-DPU-300C	23	Анилин	100
Субстрат – 1,3-динитробензол				
10	6Fe-DPU-300C	54	Нитроанилин	55
11	3Cu-DPU-300C	27	Нитроанилин	34
12	6Fe-3Cu-DPU-300C	100	Фенилендиамин	82
13	6Fe-3Cu-ПП-300C	100	Фенилендиамин	45
Субстрат – 1,4-динитробензол				
14	6Fe-DPU-300C	60	Нитроанилин	44
15	3Cu-DPU-300C	20	Нитроанилин	30
16	6Fe-3Cu-DPU-300C	100	Фенилендиамин	87
17	6Fe-3Cu-DPU-300H	57	Нитроанилин	80
18	6Fe-3Cu-ПП-300C	100	Фенилендиамин	55

Примечание. Условия реакции: 200°C, $p_{\text{H}_2} = 1.3$ МПа, 700 об./мин, 4 ч, ТГФ, $n_{\text{sub}} : n_{\Sigma\text{Me}} = 9$; S – селективность, X – конверсия.

ров является метод соосаждения прекурсоров металлов гидролизом мочевины.

Также результаты каталитических тестов показывают, что каталитические свойства биметаллических катализаторов зависят от состава и условий термических обработок образцов. Оптимальным по каталитическим свойствам в гидрировании нитробензола является биметаллический образец с содержанием железа 6 мас. % и меди 3 мас. % (6Fe–3Cu–DPU-300C). Изменение состава образцов приводит к резкому снижению активности катализаторов в гидрировании нитробензола.

В ходе исследования показано, что условия термической обработки также оказывают существенное влияние на активность и селективность образования целевого продукта. Так, можно за-

метить, что восстановление в водороде прокаленного образца 6Fe3Cu–DPU-300C приводит к резкому снижению активности данного катализатора в гидрировании нитробензола и 1,4-динитробензола (табл. 1, № 6, 17). Для восстановленного образца 6Fe–3Cu–DPU-300H наблюдается снижение активности в 2 раза, однако, вместе с тем, не происходит образование целевого продукта – фенилендиамина. Согласно данным ТПВ–H₂ исследований биметаллических Fe–Cu-образцов [20] восстановление водородом при 300°C прокаленных образцов приводит к полному восстановлению частиц медь-содержащих оксидных фаз. Сопоставление физико-химических свойств с данными по каталитической активности указывает на нежелательность восстановления до Cu⁰. Очевидно, наиболее активными фазами гидрирова-

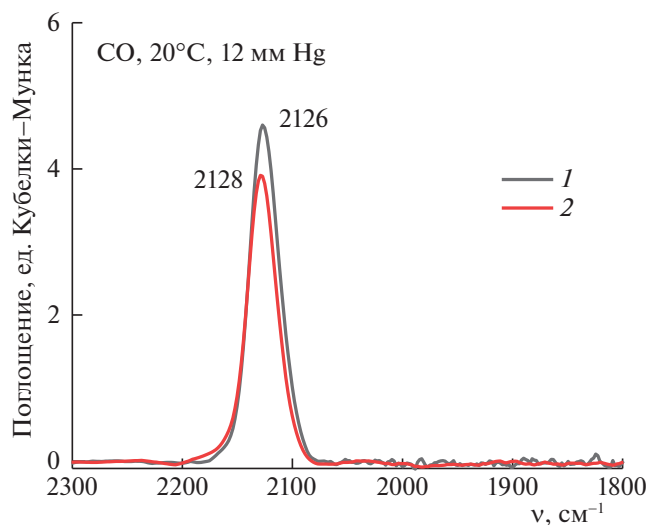


Рис. 1. DRIFT-спектры Fe–Cu/SiO₂ – образцов в районе валентных колебаний адсорбированного СО: 6Fe-3Cu-ПП-300С (1), 6Fe-3Cu-DPU-300С (2).

ния нитрогруппы являются высокодисперсные наночастицы оксида меди, имеющие развитую область контакта с наночастицами оксида железа или ионы меди, стабилизированные в фазах системы Cu–Fe–O.

Состояние металлов в биметаллических Fe–Cu/SiO₂-образцах исследовали методом ИК-спектроскопии адсорбированного СО. Сравнительный анализ показывает, что в спектрах DRIFT-СО при 20°C на образцах, синтезированных методом последовательной пропитки и методом DPU, наблюдается одна узкая полоса при 2123–2128 см⁻¹ разной интенсивности (рис. 1). Эти полосы характеризуют валентные колебания С≡О-связи в молекуле монооксида углерода, адсорбированного на катионах меди (Cu²⁺–СО)

[22]. Известно, что СО при адсорбции на медь-содержащих катализаторах восстанавливает нанесенные катионы Cu²⁺ до Cu⁺ даже при комнатной температуре [22].

Исследование прокаленных биметаллических образцов методом РФА показало присутствие на рентгенограммах только рефлексов носителя SiO₂, что свидетельствует об образовании рентгеноаморфных нанесенных фаз как железа, так и меди, высокой дисперсности нанесенных металлов и малом размере частиц. Исследования методом ПЭМ образцов, полученных по различным методикам, подтверждают преимущественное образование наночастиц размером менее 10 нм (рис. 2).

Таким образом, в настоящей работе впервые показано, что Fe–Cu-оксидные наночастицы, нанесенные на силикагель, катализируют гидрирование нитробензола до анилина и динитробензолов до фенилендиаминов в относительно мягких условиях: 200°C, начальное давление водорода 1.3 МПа. Каталитические свойства нанесенных биметаллических Fe–Cu-катализаторов зависят от способа синтеза, состава образцов и от условий термической обработки. Восстановленные в водород катализаторы менее активны. При достижении полной конверсии нитробензола и динитробензолов наилучшие результаты по селективности образования анилина, 1,3- и 1,4-фенилендиамина (выше 82%) получены на образце, синтезированном методом соосаждения прекурсоров металлов гидролизом мочевины с последующим прокаливанием на воздухе при температуре 300°C и содержанием 6 мас. % железа и 3 мас. % меди.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных

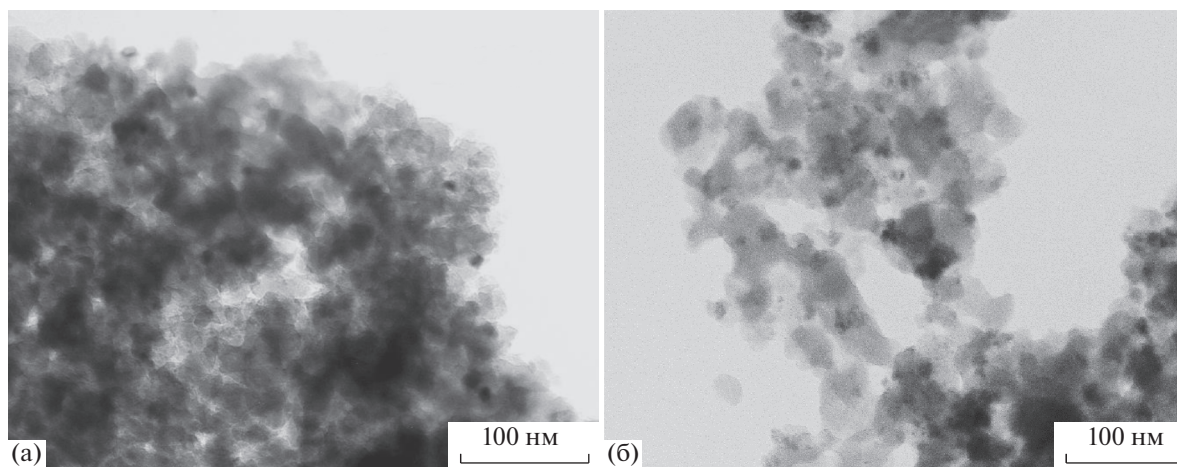


Рис. 2. Микрофотографии ПЭМ образцов: 6Fe-3Cu-ПП-300С (а), 6Fe-3Cu-DPU-300С (б).

исследований в рамках научного проекта № 18-33-00040. При выполнении работы была использована уникальная научная установка USU_588494. Авторы благодарят к.х.н. О.П. Ткаченко за исследования катализаторов методом DRIFTS-CO, а также к.х.н. О.А. Кириченко за помощь в приготовлении катализаторов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Millán R., Liu L., Boronat M., Corma A. // *J. Catal.* 2018. V. 364. P. 19.
2. Zhou P., Zhang Z., Jiang L., Yu C. et al. // *Appl. Catal. B: Environ.* 2017. V. 210. P. 522.
3. Huang L., Lv Y., Wu Sh. et al. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2019. V. 577. P. 76.
4. Magano J., Dunetz J.R. // *Chem. Rev.* 2011. V. 111. P. 2177.
5. Song J., Huang Z., Pan L. et al. // *Appl. Catal. B.* 2018. V. 227. P. 386.
6. Redina E.A., Vikanova K.V. // *J. Phys. Chem.* 2018. V. 92. P. 2374.
7. Yeong K.K., Gavriilidis A., Zapf R., Hessel V. // *Catal. Today.* 2003. V. 81. P. 641.
8. Peng Y., Geng Z., Zhao S. // *Nano Letters.* 2018. V. 18 (6). P. 3785.
9. Couto C.S., Madeira L.M., Nunes C.P., Araújo P. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2016. V. 522. P. 152.
10. El-Hout S.I., El-Sheikh S.M., Hassan M.A. et al. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2015. V. 503. P. 176.
11. Figueras F., Coq B. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2011. V. 173. P. 223.
12. Cheng H., Lin W., Li X., Zhang et al. // *Catalysts.* 2014. V. 4 (3). P. 276.
13. Shuvalova E.V., Kirichenko O.A., Kustov L.M. // *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* 2017. V. 66. P. 34.
14. Lang L., Pan Z., Yan J. // *J. Alloys Compd.* 2019. P. 286.
15. Sorribes I., Liu L., Corma A. // *ACS Catal.* 2017. V. 7. P. 2698.
16. Zheng Y., Ma K., Wang H. // *Catal. Lett.* 2008. V. 124. P. 268.
17. Beswick O., Yuranov I., Alexander D.T.L., Kiwi-Minsker L. // *Catal. Today.* 2015. V. 249. P. 45.
18. Nilesh M., Patil T., Sasaki B. et al. // *ACS Sustainable Chem: Eng.* 2016. V. 4. P. 429.
19. Yun R., Hong L., Ma W. // *ChemCatChem.* 2019. V. 11 (2). P. 724.
20. Kirichenko O., Kapustin G., Nissenbaum V. et al. // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2018. V. 134 (1). P. 233.
21. Shesterkina A.A., Shuvalova E.V., Kirichenko O.A. et al. // *Russ. J. Phys. Chem. A,* 2017. V. 91 (2). P. 201.
22. Davydov A.A. *Molecular Spectroscopy of Oxide Catalyst Surfaces.* Wiley Interscience Publ., 2003. 691 p.