ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 10, с. 1415–1420

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 544.478;542.973

МИКРОВОЛНОВЫЙ СИНТЕЗ НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА ДО СТИРОЛА

© 2023 г. В. С. Журавлева[a,b,*], А. А. Шестеркина[c], А. А. Стрекалова[a,d], Г. И. Капустин[a], С. Ф. Дунаев[c], А. Л. Кустов[c]

[a] *Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, 119991 Москва, Россия*

[b] *Российский технологический университет МИРЭА, 119454 Москва, Россия*

[c] *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119992 Москва, Россия*

[d] *Национальный технологический университет МИСИС, 119049 Москва, Россия*

*****e-mail: vickey.vi202@gmail.com*

Поступила в редакцию 17.04.2023 г.
После доработки 17.04.2023 г.
Принята к публикации 19.04.2023 г.

Методом СВЧ-активации получены новые никельсодержащие катализаторы на основе фазы филлосиликатов для эффективного жидкофазного гидрирования ряда непредельных соединений до олефинов в относительно мягких условиях реакции: $T = 100–140$°C, $pH_2 = 1.5$ МПа, время реакции 1 ч. Сравнение методов синтеза образцов показало, что лучшие результаты по селективности образования стирола (90.1%) при конверсии фенилацетилена (89.6%) получены на никелевом катализаторе, приготовленном СВЧ-синтезом.

Ключевые слова: Ni/SiO_2 катализаторы, селективное гидрирование, фенилацетилен, микроволновый синтез, монометаллические наночастицы

DOI: 10.31857/S004445372310028X, **EDN:** PPNDUP

Селективное гидрирование различных непредельных соединений (алкинов, непредельных спиртов, ароматических соединений и т.д.) с образованием целевого продукта алкена является одним из наиболее важных типов превращений в органической химии, в частности, при получении новых химических веществ, фармацевтической продукции, биологически активных соединений, например, таких как витамины А и Е, применяемые в парфюмерии и косметологии и т.д. [1–3]. Так, например, фенилацетилен является нежелательным компонентом сырья при промышленном производстве полистирола [4]. Данный процесс в промышленности осуществляется каталитическим восстановлением алкина до соответствующего алкена на высокосодержащих Pd-системах, это обусловлено высокой адсорбционной способностью благородных металлов к водороду.

В настоящее время остро стоит задача снижения содержания благородного металла в составе катализаторов гидрирования, а также их полная замена на более доступные неблагородные металлы. Катализаторы на основе Ni вызывают повышенный интерес в связи с их природной доступностью, низкой стоимостью и высокой активностью в ряде процессов гидрирования различных субстратов, но в то же время никельсодержащие катализаторы обладают низкой селективностью. Активность и селективность нанесенных катализаторов зависят от ряда факторов: методик синтеза, химического состава и физического состояния активных компонентов, величины удельной поверхности носителя и концентрации нанесенного металла, условий протекания процесса гидрирования органических соединений, а также от природы субстрата. В связи с чем разработка селективных никелевых катализаторов для важных процессов гидрирования остается ключевой задачей.

Традиционными способами получения катализаторов являются метод пропитки, соосаждение из растворов солей прекурсоров, гидротермальный и сольвотермальный способы, осаждение из коллоидных растворов, электрохимическое осаждение и др. Однако, данные методы синтеза наноматериалов имеют ряд ограничений и недостатков, в числе которых удаление стабилизирующих органических примесей, которые могут оказывать отрицательное воздействие на активность материалов для каталитического и биосенсорного примене-

ния, трудность контроля размера и формы получаемых наночастиц [5–8]. В настоящее время перспективным методом получения как нанесенных, так и свободных биметаллических частиц является СВЧ-синтез, безусловными преимуществами которого можно отметить равномерную теплопередачу, как следствие равномерное зародышеобразование и короткое время кристаллизации частиц, а также высокая энергоэффективность, одностадийность процесса, высокий выход наноструктурированных частиц [9]. Стоит отметить, что применение СВЧ-нагрева для получения активных наночастиц является довольно новым направлением в материаловедении и в катализе и активно исследуется различными научными группами.

Среди большого многообразия различных каталитических систем на основе никеля, системы на базе филлосиликатов занимают особое место благодаря своей уникальной многослойной структуре. В отличие от нанесенных оксидов никеля и Ni^0 на носитель SiO_2, филлосиликатная структура обладает улучшенной термической стабильностью, более высокой дисперсностью частиц никеля и большей удельной поверхностью благодаря своей слоистой структуре, что вносит вклад в повышение селективности процесса [10].

В работе [11–15] синтез нанесенных никельсодержащих катализаторов Ni/SiO_2 осуществляли методами выпаривания аммиака (Ni/SiO_2–AEH), методом пропитки (Ni/SiO_2–IMP) и методом осаждения (Ni/SiO_2–DP). Результаты РФА показали, что в катализаторе, приготовленном методом пропитки (Ni/SiO_2–IMP) была обнаружена фаза оксида никеля (NiO), а в образцах, синтезированных методами выпаривания аммиака и осаждения (Ni/SiO_2–AEH и Ni/SiO_2–DP) – фаза филлосиликата никеля. Каталитическую активность полученных катализаторов исследовали в реакции гидрирования полициклических ароматических углеводородов.

Целью настоящего исследования является разработка способа получения монометаллических нанесенных никельсодержащих катализаторов на базе филлосиликатной структуры в условиях СВЧ-нагрева и исследование их каталитических свойств в селективном гидрировании фенилацетилена до стирола в сравнительно мягких условиях реакции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление 10%Ni/SiO_2-катализаторов осуществляли тремя различными способами: осаждением никеля из соли нитрата никеля гидролизом мочевины как гидротермальным способом, так и в условиях СВЧ-нагрева на промышленный носитель SiO_2 (Acros Organic, 250 $м^2/г$), а также методом пропитки по влагоемкости носителя SiO_2.

Методика осаждения в условиях СВЧ-нагрева заключалась в следующем: реактор представлял собой микроволновую печь Multiwave Pro (Anton-Paar, Австрия), которая оснащена четырьмя тефлоновыми стаканами автоклавного типа. В каждый стакан помещали магнитную мешалку, затем вносили по 0.5 г носителя SiO_2 (фракцией 0.2–0.4 мкм), после чего в каждый стакан добавляли равное количество готового раствора. Заранее приготовленный раствор представлял собой 0.7 мл 1 М водный раствор $Ni(NO_3)_2$ и 49.3 мл дистиллированной воды. После тщательно перемешивали и вносили 0.25 г мочевины.

Далее стаканы плотно закрывали, ставили во вкладыши и помещали в микроволновую установку. Микроволновая установка оснащена датчиком измерения температуры, мощности и давления, через который проходит каждый стакан во время синтеза. Процесс синтеза под действием микроволнового излучения проводили при 92°С, так как данная температура необходима для разложения мочевины, давление 0.9 МПа (наибольшее из 4-х стаканов), время синтеза – 5 ч, непрерывное перемешивание суспензии в каждом стакане, время выхода на режим 45 мин, мощность микроволнового излучения для нагрева температуры 92°С составляет – 100 Вт, после выхода на режим, при достижении необходимой температуры, мощность микроволнового излучения была автоматически снижена до диапазона 75 Вт и держалась при данных значениях до конца микроволнового синтеза. Аналогично был получен катализатор с содержанием Ni 5 мас. %. Образцы, полученные в условиях СВЧ-нагрева далее по тексту обозначены как 10Ni/SiO_2–СВЧ.

В качестве катализаторов сравнения были подготовлены 10%Ni/SiO_2-катализаторы методом термического гидролиза мочевины, нагрев в данном случае осуществляли с помощью магнитной печи на водяной бане. В данном случае реактор для синтеза образцов представлял собой круглодонную колбу помещенный в водяную баню с дефлегматором, который располагался между стенками реактора и водяной бани. В реактор помещали магнитную мешалку, для равномерного перемешивания суспензии, добавляли 0.7 мл 1 М раствора нитратов никеля и 49.3 мл дистиллированной декарбонизированной воды, затем вносили 2 г носителя SiO_2 фракцией 0.2–0.4 мкм и перемешивали в течение 15 минут, после ожидаемого времени добавляли навеску 0.25 г мочевины и проводили нагрев суспензии до 92°С. Далее суспензию термостатировали при постоянном перемешивании в течение 10 часов. После суспензию охлаждали до комнатной температуры. Образцы,

синтезированные методом осаждения термически гидролизом мочевины, далее в публикации названы как $10Ni/SiO_2$–О.

После окончания синтеза как методом СВЧ-нагрева, так и термическим нагревом полученный осадок отделяли от маточного раствора центрифугированием (10000 об./мин, 15 мин), и проверяли полноту осаждения никеля из раствора на носитель. Для этого отбирали 2 мл маточного раствора и добавляли слабо концентрированный раствор аммиака. Отсутствие синего окрашивания маточного раствора после добавления 2–3 капель 1 М раствора аммиака свидетельствовало о полном осаждении никеля из раствора нитрата на поверхность носителя.

Далее образцы промывали дистиллированной водой объемом 40 мл два раза. После каждой промывки осадок отделяли центрифугированием. Полученные катализаторы сушили под вакуумом в роторном испарителе при 40°С, а затем подвергали термической обработке на воздухе при 300°С в течение 3 ч. Температура прокаливания была выбрана на основании данных, описанных в ранее опубликованной работе [16].

Также в качестве катализаторов сравнения были синтезированы никельсодержащие катализаторы методом пропитки носителя по влагоемкости. Методика синтеза представляет собой следующее: носитель SiO_2 пропитывали по каплям водным раствором прекурсора – $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ в бюксе с периодическим встряхиванием образца. Затем оставляли образец на 2 ч для равномерного распределения раствора прекурсора внутри пор носителя с последующей сушкой и термообработкой. Катализаторы сушили при 90°С в течение 12 ч, а затем прокаливали в муфельной печи 3 часа при температуре 300°С. Методика данного синтеза аналогична методике [17]. Образцы, полученные методом пропитки обозначены как $10Ni/SiO_2$–П.

Исследование каталитической активности синтезированных катализаторов в реакции жидкофазного гидрирования фенилацетилена до стирола проводили в автоклаве при температурах 100–140°С и давлении водорода 1.5 МПа в среде этанола при интенсивном перемешивании, мольное отношение n(ФА) : n(Ni) = 35 (C(ФА) = 0.2 М в 30 мл этанола, m(катализатора) = 0.612 г). Время реакции составляло 1 ч.

Физико-химическая характеризация полученных образцов была проведена с помощью рентгенофазового анализа, адсорбции N_2, просвечивающей электронной микроскопии.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Синтезированные монометаллические никелевые катализаторы были исследованы в реакции селективного гидрирования фенилацетилена с получением стирола в сравнительно мягких условиях реакции. Результаты каталитических испытаний представлены в табл. 1.

Таблица 1. Каталитические свойства синтезированных катализаторов в гидрировании фенилацетилена до стирола

№	Катализатор	T, °С	X, %	S, %
1	$5Ni/SiO_2$–СВЧ	100	39.1	75.3
		120	66.3	87.2
		140	100	50.2
2	$10Ni/SiO_2$–СВЧ	120	89.6	90.1
3	$10Ni/SiO_2$–О	120	65.1	87.3
4	$5Ni/SiO_2$–П	120	27.1	70.5
5	$10Ni/SiO_2$–П	120	58	64.7

Исследование влияния температуры реакции на примере катализатора $5\%Ni/SiO_2$–СВЧ от 100 до 140°С показало, что повышение температуры приводит к резкому увеличению конверсии фенилацетилена, но одновременно с этим снижает селективность по целевому продукту до 50%. Таким образом, оптимальной температурой реакции гидрирования фенилацетилена является 120°С, в связи с чем дальнейшие исследования каталитической активности полученных образцов проводили при оптимальной температуре реакции 120°С. Влияние содержания металла в составе катализаторов для образцов, полученных методом СВЧ и пропиткой, показало, что с увеличением массового содержания Ni с 5 до 10 мас. % наблюдается значительное повышение конверсии фенилацетилена за 1 ч проведения реакции.

Основной целью работы являлось изучение влияния метода синтеза, а следовательно, и фазового состояния металла, на каталитические свойства в селективном гидрировании связи C≡C. Сравнение методов получения никельсодержащих катализаторов показало, что образец, полученный в условиях СВЧ-нагрева, является более эффективным в гидрировании фенилацетилена до стирола в отличие от образца, полученного в термических условиях, за время проведения реакции конверсия фенилацетилена составила 89.6% с селективностью образования стирола 90.1%. В присутствии катализатора, полученного методом термического гидриролиза была достигнута конверсия за одинаковое время реакции всего 65.1%. Следует отметить, что нанесенная фаза оксида никеля, полученная методом пропитки, является малоселективной в гидрировании фенилацетилена, поскольку на данном образце основным продуктом реакции являлся продукт полного гидрирования – этилбензол.

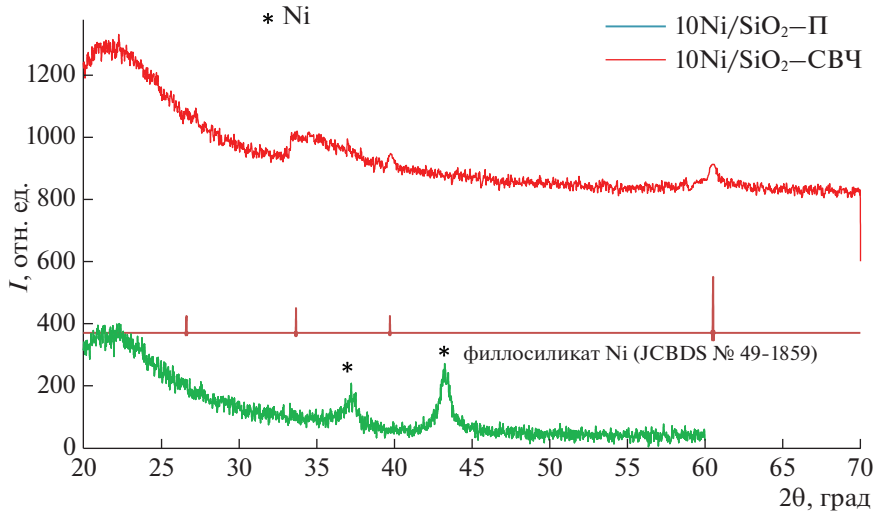

Рис. 1. Рентгенограмма Ni-содержащих образцов.

Фазовый состав синтезированных катализаторов исследовали методом РФА. На рентгенограмме обоих образцов присутствует пик при 22°, что соответствует аморфной структуре исходного носителя SiO_2. Исследование никелевого образца, полученного методом пропитки, показало образование хорошо окристаллизованных наночастиц NiO со средним размером 13 нм, о чем свидетельствует наличие основных дифракционных пиков при 37.7° и 43.3°. На рентгенограмме $10Ni/SiO_2$–СВЧ образца, полученного методом СВЧ, (рис. 1), наблюдаются характеристические пики при 26.7°, 33.7°, 39.7°, 53.2° и 60.9°, которые соответствуют образованию фазы филлосиликата никеля ($Ni_3Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot 5H_2O$) подобной структуре минерала пимелита.

Текстурные свойства синтезированных $10Ni/SiO_2$-катализаторов, полученных различными методами, были исследованы методом адсорбции-десорбции N_2 на оборудовании Micromeritics ASAP 2020 Plus при 77 K. Значения $S_{уд}$, объема микропор и мезопор, а также распределение пор по размерам для каждого образца представлены в табл. 2. Анализ удельной поверхности образцов показал, что для образца, полученного методом пропитки, наблюдается снижение $S_{уд}$ до 233 $м^2/г$ относительно исходного носителя SiO_2 (табл. 2). Вероятно, это вызвано заполнением пор раствором прекурсора металла и, следовательно, осаждением фазы оксида никеля внутри пор SiO_2. Образование небольшого объема макропор может быть вызвано частичным разрушением микро- и мезопор на стадии прокаливания.

Напротив, для образцов, полученных методом осаждения термическим гидролизом и в условиях СВЧ-нагрева, наблюдалось значительное увеличение значения $S_{уд}$ наряду с увеличением объема микропор (табл. 2). Это явление было обнаружено в работе [18] и, вероятно, было вызвано созданием дополнительных дефектов в структуре SiO_2 из-за образования филлосиликатной фазы.

Микрофотографии ПЭМ никельсодержащих катализаторов представлены на рис. 2. Из представленных данных можно видеть, что в образцах, полученных методом термического гидролиза мочевины и СВЧ-активацией наблюдается нитевидная структура, что подтверждает образование

Таблица 2. Текстурные характеристики синтезированных катализаторов

Образец	Фазовый состав, РФА	A_{BET}, $м^2/г$	V^*_{tot}, $см^3/г$	V^{**}_{meso}, $см^3/г$	V_{micro}, DFT $см^3/г$	D_{por}, микро/мезо нм
$10Ni/SiO_2$–П	NiO	233	0.800	0.721	0.003	1–2/5–35
$10Ni/SiO_2$–О	Филлосиликат Ni	276	0.721	0.645	0.014	1–2/3–30
$10Ni/SiO_2$–СВЧ	Филлосиликат Ni	282	0.855	0.839	0.016	0.9–2.0/3.4–40
SiO_2 КСКГ	–	244	0.782	0.773	0.009	1–2/6–18

* Рассчитано из величины адсорбция при $p/p° = 0.99$.

** Рассчитано по разнице между общим объемом пор и суммой объема микропор по DFT и объема макропор.

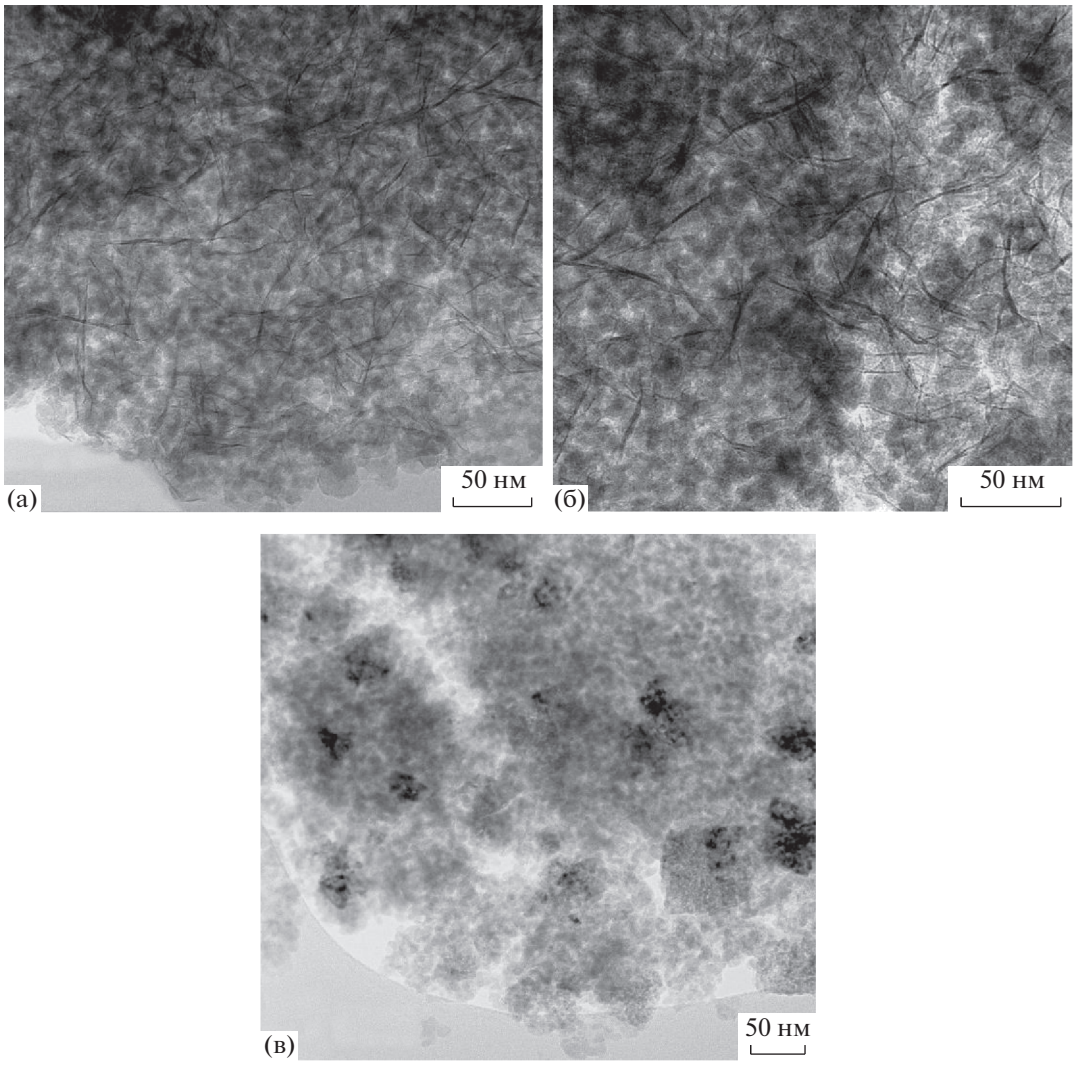

Рис. 2. Микрофографии ПЭМ для никельсодержащих катализаторов, полученных термическим гидролизом (а), в СВЧ-нагреве (б) и пропиткой (в).

фазы филлосиликата никеля. В свою очередь в образце, полученном методом пропитки, визуализируются сферические наночастицы средним размером 10 нм, что согласуется со средним размером частиц, полученным методом РФА этого образца.

Таким образом, в настоящей работе показано, что получение никельсодержащих катализаторов со структурой филлосиликата никеля в условиях СВЧ-нагрева достигается за 5 ч проведения синтеза, что в 2 раза быстрее относительно традиционного термического способа синтеза. Наилучшие результаты по селективности образования стирола (90.1%) при конверсии фенилацетилена (89.6%) получены на никелевом образце, синтезированном методом СВЧ-активации прекурсора металла в присутствии мочевины с последующим прокаливанием на воздухе при температуре 300°C и содержанием активного металла 10 мас. %.

Авторы благодарны Российскому научному фонду за финансовую поддержку (грант № 23-73-30007).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yang K., Chen X., Guan J. et al.* // Catal. Today. 2015. V. 246. P. 176.
2. *Molnár Á., Sárkány A., Varga V.* // Mol. Cat. A. Chem. 2001. V. 173. P. 185.
3. *Bonrath W., Medlock J., Schütz J. et al.* // Hydrogenation. 2012. P. 66.
4. *Kluwer A.M., Koblenz T.S., Jonishkeit T. et al.* // Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. P. 15470.
5. *Rahsepar M., Kim H.* // J. Alloys Compd. 2015. V. 649. P. 1323.
6. *Redina E.A., Greish A.A., Mishin I.V. et al.* // Catal. Today. 2015. V. 241. P. 246.

7. *Beletskaya I.P., Kustov L.M.* // Russ. Chem. Rev. 2010. V. 79 (6). P. 441.
8. *Sels B.F., Kustov L.M.* // Zeolites and Zeolite-like Materials 2016. P. 1.
9. *Manjunatha C., Ashoka S., Hari Krishna R.* Chapter 1 – Microwave-assisted Green Synthesis of Inorganic Nanomaterials, Green Sustainable Process for Chemical and Environmental Engineering and Science. 2021. P. 1.
10. *Bian Z., Kawi S.* // Catal. Today. 2020. V. 339. P. 3.
11. *Wang M.L., Ban X.Q., Xie L.Q. et al.* // ACS Sustain. Chem. Eng. 2019. V. 7. P. 1989.
12. *Yu J., Yang Y.S., Chen L.F. et al.* // Appl. Catal. B: Environ. 2020. V. 277. 119273.
13. *Wang Y.L.H.* // Chem. Phys. Lett. 2020. V. 757. 137871.
14. *Aguilar-Tapia A., Delannoy L., Loui C. et al.* // J. Catal. 2016. V. 344. P. 515.
15. *Narani A., Kannapu H.P.R., Natte K. et al.* // Mol. Catal. 2020. V. 497. 111200.
16. *Kirichenko O., Kapustin G., Nissenbaum V. et al.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2018. V. 134. P. 233.
17. *Kirichenko O., Kapustin G., Nissenbaum V. et al.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2014. V. 118. P. 749.
18. *H. Liu, H. Wang, J. Shen, Y. Sun and Z. Liu* // Applied Catalysis A: General, https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.12.006