

УДК 544.478:546.98

## ТЕХНИЧЕСКИЙ УГЛЕРОД КАК НОСИТЕЛЬ В ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ ГИДРИРОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

© 2020 г. Р. М. Мироненко<sup>1,\*</sup>, О. Б. Бельская<sup>1,\*\*</sup>, В. А. Лихолобов<sup>2,\*\*\*</sup>

<sup>1</sup> Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН, 644040 Омск, Россия

<sup>2</sup> Институт катализа СО РАН, 630090 Новосибирск, Россия

\*e-mail: mironenko@ihcp.ru

\*\*e-mail: obelska@ihcp.ru

\*\*\*e-mail: likholobov47@mail.ru

Поступила в редакцию 14.02.2020 г.

После доработки 14.02.2020 г.

Принята к публикации 15.07.2020 г.

Рассматривается возможность использования технического углерода (ТУ) в качестве носителя в палладиевых катализаторах процессов селективного гидрирования органических соединений. Продемонстрированы преимущества катализаторов Pd/ТУ на примерах реакций жидкофазного гидрирования ароматических альдегидов и нитросоединений. Совокупность высоких показателей (активность, селективность, стабильность), достигаемых данными катализаторами в реакциях гидрирования, свидетельствует о перспективности применения их в промышленном масштабе, в частности в процессах тонкого и малотоннажного органического синтеза.

Ключевые слова: *технический углерод, углеродный носитель, палладиевые катализаторы, каталитическое гидрирование*

DOI: 10.31857/S0023117720060080

Пористые углеродные материалы уже довольно продолжительное время используются в гетерогенном катализе не только как катализаторы, но также, благодаря подходящему сочетанию своих структурных и физико-химических характеристик, в качестве носителей для катализаторов [1, 2]. Нанесенные на углеродные материалы металлические катализаторы находят применение в основном в реакциях, протекающих с участием водорода, в частности для гидрирования органических соединений в малотоннажном органическом синтезе фармацевтических препаратов, пестицидов, душистых веществ, красителей и крупнотоннажном производстве полупродуктов пластмасс и синтетических волокон [1–3]. Хорошо известными среди них являются катализаторы типа “палладий на углеродном носителе”, в присутствии которых проводится около 75% реакций гидрирования [4]. Одной из причин широкого распространения данных катализаторов являются доступность и разнообразие форм пористых углеродных материалов. Более того, углеродные носители характеризуются развитым пористым пространством, регулируемые химическими свойствами поверхности, а также химической инертностью, особенно в среде сильных кислот и оснований [2].

Традиционно для синтеза нанесенных палладиевых катализаторов гидрирования используются специальные разновидности активного угля (АУ) [1, 3, 5]. В настоящее время внимание исследователей привлекают также различные наноструктурированные углеродные материалы, такие как углеродные нанотрубки (УНТ), углеродные нановолокна, графен, Сибунит [2, 6–8]. Несмотря на то что технический углерод (ТУ), будучи крупнотоннажным продуктом нефте- и газохимической промышленности (мировое производство в 2018 г. составило около 13 млн. т [9]), является одним из наиболее дешевых и доступных углеродных материалов, а особенности его структуры в сочетании с физико-химическими характеристиками его поверхности позволяют рассматривать ТУ как весьма подходящий для использования в качестве носителя каталитических компонентов, только лишь незначительная доля получаемого ТУ востребована в гетерогенном катализе. Например, нанесенные катализаторы 0.77% Pd/ТУ для получения 2,4-диаминотолуола гидрированием 2,4-динитротолуола [10] – один из немногих случаев применения ТУ в промышленном каталитическом процессе. Примечательно, что в современных обзорных работах, посвященных применению различных углеродных ма-

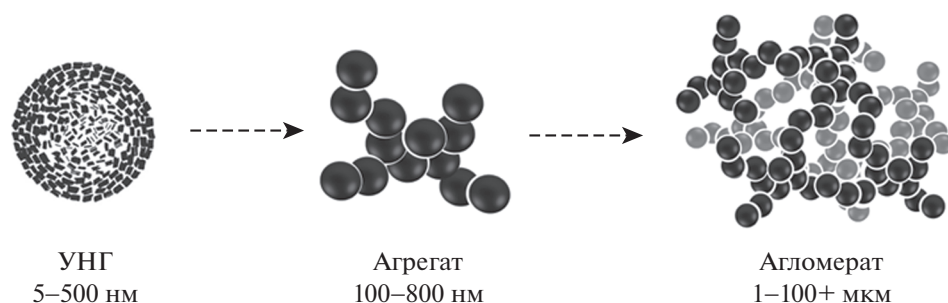


Рис. 1. Структурная организация ТУ.

териалов в катализе [2, 7, 8], ТУ уделяется незаслуженно очень мало внимания и преимущественно с позиции традиционного использования его в качестве компонента электрокатализаторов в топливных элементах.

В общем случае ТУ является графитоподобным наноструктурированным углеродным материалом и состоит из углеродных наноглобул (УНГ), соединенных в трехмерные агрегаты (рис. 1). УНГ, диаметр которых изменяется в диапазоне 5–500 нм в зависимости от марки ТУ, состоят из относительно разупорядоченного ядра, окруженного пакетами графеновых слоев, причем упорядоченность упаковки возрастает от ядра к периферии УНГ [10, 11]. Агрегаты УНГ имеют средний размер 100–800 нм и формируют более крупные образования – агломераты. Все известные разновидности ТУ характеризуются средним размером УНГ (дисперсностью), степенью агрегирования УНГ (структурностью), удельной поверхностью и способом получения. Например, марки ТУ, получаемые печным способом (окислительный пиролиз жидкого углеводородного сырья), характеризуются средним диаметром УНГ в диапазоне 10–80 нм и удельной поверхностью 100–1500 м<sup>2</sup>/г, тогда как разновидности ТУ, производимые термическим способом (неокислительный пиролиз природного газа), состоят из УНГ диаметром 150–500 нм и имеют удельную поверхность не более 15 м<sup>2</sup>/г [10, 11]. Важно отметить, что синтез ТУ проводят в строго контролируемых условиях, варьирование которых позволяет регулировать независимо структуру, пористость и состав функционального покрова поверхности получаемого материала.

Результаты ряда экспериментальных работ [12–21] свидетельствуют, что нанесенные на ТУ палладиевые катализаторы очень эффективны в реакциях жидкофазного гидрирования различных органических соединений и, в зависимости от условий приготовления и условий реакции, могут не уступать и даже превосходить по активности и селективности аналогичные катализаторы на основе других углеродных носителей. Например, авторы работы [14], сравнивая активность катализаторов 1% Pd/C, полученных с

использованием АУ, УНТ и ТУ, в гидрировании стирола в мягких условиях (50°C, 5 атм), показали, что образец 1% Pd/ТУ (использован ТУ марки П145) позволяет достигать 98%-ной конверсии субстрата с селективным образованием этилбензола, тогда как катализаторы 1% Pd/УНТ и 1% Pd/АУ в одинаковых условиях реакции не обеспечивают полного превращения стирола (68 и 38% соответственно). В той же работе авторами продемонстрирована высокая активность катализатора на основе ТУ в гидрировании связи С=С для ряда других субстратов.

В течение нескольких лет в ИППУ СО РАН (в настоящее время ЦНХТ ИК СО РАН) выполнялись работы, которые были направлены на изучение особенностей формирования нанесенных на ТУ палладиевых катализаторов, их структуры и свойств в реакциях селективного гидрирования органических соединений. В своих исследованиях авторы работ [15–21] использовали известные марки ТУ, различающиеся по условиям получения, дисперсностью, структурностью, пористостью и кислотно-основными свойствами поверхности: П278-Э, П145, Т900. В работах [15–19] показано, что катализаторы Pd/ТУ являются высокоактивными и селективными в жидкофазных реакциях гидрирования ароматических альдегидов, превосходя по каталитическим свойствам палладиевые катализаторы на основе УНТ. Так, гидрирование фурфурола в присутствии катализатора 1.5% Pd/П278-Э при температуре 50°C и давлении 5 атм позволяет получать фурфуриловый спирт с 99%-ной селективностью, тогда как катализатор 1.5% Pd/УНТ оказывается неактивным в тех же условиях (табл. 1). Повышение давления водорода до 20 атм приводит к увеличению степени превращения фурфурола с сохранением селективности образования фурфурилового спирта на высоком уровне. При более высоком давлении (30 атм) происходит дальнейшее гидрирование фурфурилового спирта до тетрагидрофурфурилового спирта (рис. 2). Однако при этом катализатор, содержащий 1% палладия и приготовленный с использованием носителя П145, демонстрирует довольно высокую селективность образования фурфурилового спирта (85%), пре-

восходя по данному показателю образец 1% Pd/УНТ (70%).

Согласно результатам работ [18, 19], катализаторы на основе ТУ проявляют высокую активность в реакции гидрирования бензальдегида в этиловом спирте. Так, катализатор 1.5% Pd/П278-Э при температуре 50°C и давлении 5 атм обеспечивает почти полное превращение бензальдегида в течение 1 ч, тогда как в присутствии образца 1.5% Pd/УНТ в тех же условиях конверсия бензальдегида составляет лишь 32%. Но для катализатора на основе ТУ селективность по бензиловому спирту оказывается пониженной (42%) вследствие дальнейшего гидрирования последнего до толуола (рис. 3). Минимизировать нежелательную гидродеоксигенацию и таким образом повысить селективность в образовании бензилового спирта позволяет введение в катализатор рутения [19]. Биметаллические катализаторы PdRu/С, приготовленные с использованием как УНТ, так и ТУ (П278-Э), обеспечивают полное превращение бензальдегида в указанных выше мягких условиях. Однако селективность по бензиловому спирту для биметаллического образца на основе ТУ оказывается гораздо более высокой (90%), чем для PdRu-катализатора, нанесенного на УНТ (57%).

Недавно авторами [20, 21] было установлено, что катализаторы Pd/ТУ, содержащие не более 2 мас. % палладия, очень эффективны в практически значимых реакциях гидрирования ароматических нитросоединений, таких как нитробензол, *o*-нитротолуол, нитрофенолы, нитроанилины, этиловый эфир *n*-нитробензойной кислоты и другие, до соответствующих анилинов в среде этанола при температуре 50°C и давлении 5 атм. В качестве носителей для приготовления катализаторов были использованы разновидности ТУ марок П145 и Т900. Катализаторы были синтези-

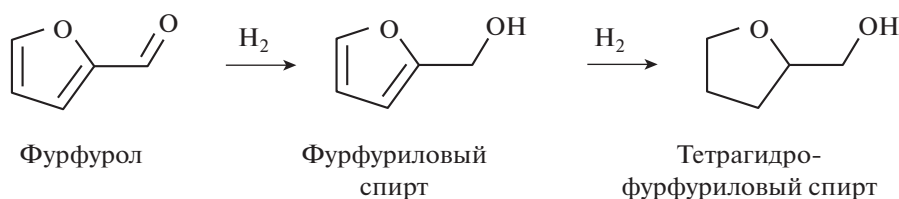
**Таблица 1.** Каталитические свойства образцов Pd/С в гидрировании фурфурола до фурфурилового спирта [15–17]

Катализаторы	Условия реакции	X*, %	S**, %
1.5% Pd/П278-Э	H <sub>2</sub> O, 50°C, 5 атм, 1.3 ч	29	99
1.5% Pd/УНТ	H <sub>2</sub> O, 50°C, 5 атм, 0.5 ч	0	–
1.5% Pd/П278-Э	H <sub>2</sub> O, 50°C, 20 атм, 1.7 ч	46	98
1.5% Pd/УНТ	H <sub>2</sub> O, 50°C, 20 атм, 1.7 ч	40	97
1.0% Pd/П145	H <sub>2</sub> O, 50°C, 30 атм, 1 ч	71	85
1.0% Pd/УНТ	H <sub>2</sub> O, 50°C, 30 атм, 1 ч	52	70

\* X – степень превращения фурфурола (по данным газо-жидкостной хроматографии).

\*\* S – селективность образования фурфурилового спирта (по данным газо-жидкостной хроматографии).

рованы нанесением на выбранные углеродные носители различных соединений-предшественников палладия из их растворов с последующим восстановлением до металлического палладия (табл. 2). Наиболее детально изучено гидрирование этилового эфира *n*-нитробензойной кислоты. Было показано, что каталитическая активность и селективность изученных в данной реакции образцов зависят от разновидности ТУ, используемой в качестве носителя, а также от химической природы наносимого предшественника палладия (табл. 2). Вместе с тем многие катализаторы 1% Pd/ТУ не уступают катализатору на основе УНТ по каталитической активности и позволяют получать этиловый эфир *n*-аминобензойной кислоты (бензокаин) с почти 100%-ной селективностью при полном превращении субстрата. Кроме того, катализаторы на основе ТУ характеризуются повышенной стабильностью в указанной реакции, со-



**Рис. 2.** Схема гидрирования фурфурола в присутствии катализаторов Pd/С.



**Рис. 3.** Схема гидрирования бензальдегида в присутствии катализаторов Pd/С.

**Таблица 2.** Каталитические свойства образцов 1% Pd/C в гидрировании этилового эфира *n*-нитробензойной кислоты до бензокаина [21]

Носитель	Предшественник Pd*	ТОF**, (моль H <sub>2</sub> )/(моль Pd <sub>s</sub> мин)	X***, %	S****, %
П145	ХК	Не определено	>99.9	96.2
П145	ПГК	153	>99.9	>99.9
П145	[Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub> ]	Не определено	>99.9	98.0
Т900	ХК	253	>99.9	>99.9
Т900	ПГК	398	>99.9	>99.9
Т900	[Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub> ]	Не определено	>99.9	77.8
УНГ	ХК	92	>99.9	>99.9

\* Катализаторы приготовлены нанесением на углеродные носители соединений-предшественников палладия из их растворов с последующим восстановлением до палладия. ХК – хлоридные комплексы палладия, ПГК – полиядерные гидроксокомплексы палладия, [Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>] – комплекс палладия с дибензилиденацетоном.

\*\* ТОF – частота оборотов (turnover frequency), определенная по скорости поглощения водорода в ходе реакции и из дисперсности Pd в катализаторах. При достаточно низкой скорости реакции прибор не регистрирует количество поглощенного водорода, и в этом случае величину ТОF определить не удается.

\*\*\* X – степень превращения этилового эфира *n*-нитробензойной кислоты спустя 1 ч после начала реакции (по данным газожидкостной хроматографии).

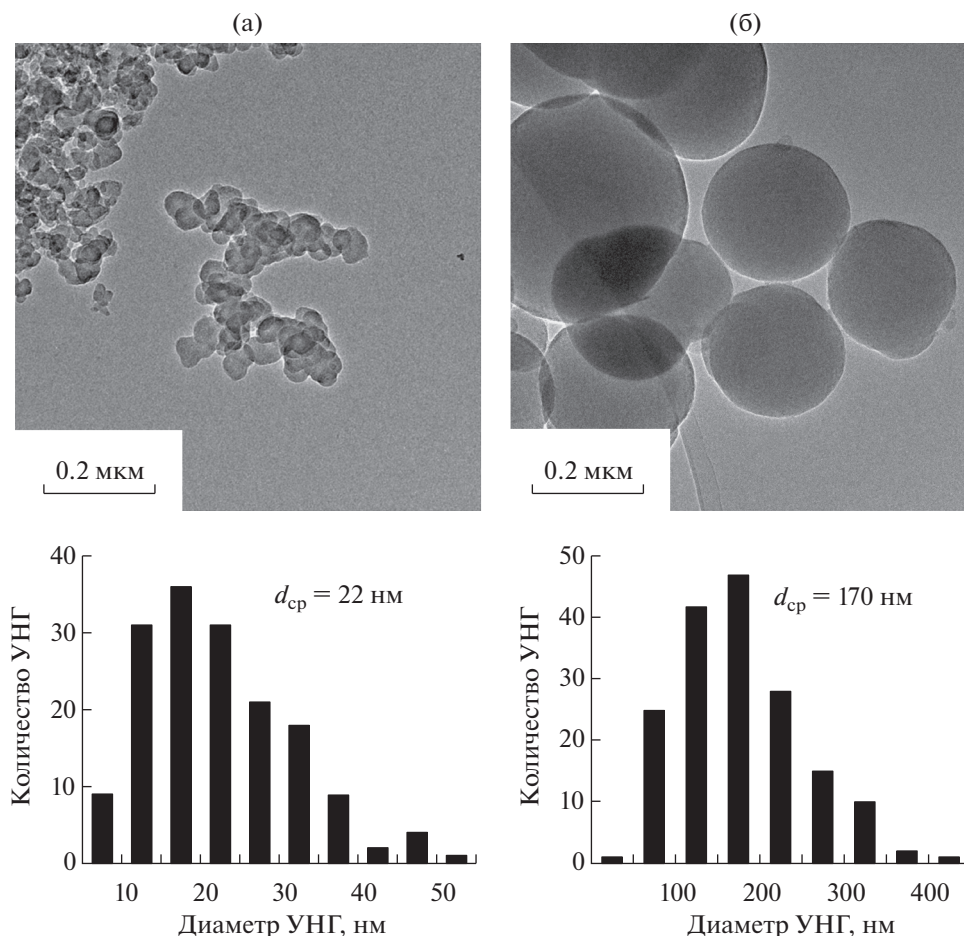
\*\*\*\* S – селективность образования бензокаина (по данным газожидкостной хроматографии).

храня активность и селективность на высоком уровне при многократном использовании. Высокие показатели катализаторов 1% Pd/ТУ в гидрировании этилового эфира *n*-нитробензойной кислоты открывают возможность их использования для промышленного получения бензокаина, который находит применение в медицине в качестве местного анестетика.

Как видно из данных табл. 2, катализаторы, нанесенные на Т900, более активны по сравнению с образцами на основе П145 (хотя носитель П145 имеет намного большую удельную поверхность, чем Т900 [21]). Это может быть обусловлено более высокой дисперсностью палладия в катализаторах Pd/Т900 [21], а кроме того, носитель Т900 имеет такие структуру и свойства, которые, по-видимому, обеспечивают большую доступность частиц палладия реагирующим молекулам. Данный носитель состоит преимущественно из одиночных или слабо агрегированных УНГ, тогда как П145 построен из агрегатов, содержащих сотни УНГ (рис. 4). В реакционной смеси катализаторы на основе этих углеродных материалов формируют суспензии, минимальный размер частиц которых определяется размерами соответствующих агрегатов/агломератов УНГ. Таким образом, суспендированные в реакционном растворе частицы нанесенных катализаторов на основе П145 имеют внутреннюю пористость, а их поверхность – выраженную шероховатость. В то же время, суспензия катализаторов, нанесенных на Т900, состоит из сферических частиц с гладкой

поверхностью. Из-за этого различия процессы адсорбции–десорбции на катализаторах Pd/Т900 протекают быстрее, чем на катализаторах Pd/П145, что благоприятствует для проявления катализатором как высокой активности, так и высокой селективности в жидкофазных реакциях гидрирования.

В работах [22, 23] подчеркивается роль природы углеродного носителя в формировании у нанесенных частиц палладия необходимой структуры (размер, форма и электронное состояние) и каталитических свойств. Пористые углеродные материалы, используемые для синтеза катализаторов, часто существенно различаются между собой по морфологии, структурным характеристикам и составу функциональных группировок поверхности. Вследствие этого процессы формирования частиц палладия, их состояние и каталитические свойства могут значительно меняться в зависимости от природы выбранного углеродного носителя. Выше было указано, что варьирование условий получения ТУ позволяет независимо регулировать структуру и физико-химические свойства данного углеродного материала. С позиции применения ТУ в качестве носителя такое регулирование можно рассматривать как эффективный инструмент “тонкой настройки” структуры палладиевых центров для достижения высоких активности и селективности катализаторов Pd/ТУ [21–23].



**Рис. 4.** Снимки просвечивающей электронной микроскопии образцов ТУ марок П145 (а) и Т900 (б) и соответствующие гистограммы распределения УНГ по размерам.  $d_{cp}$  – средний размер (дисперсность) УНГ [20].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в ряде работ продемонстрированы возможности применения нанесенных на ТУ палладиевых катализаторов для селективного жидкофазного гидрирования широкого круга органических соединений. Можно выделить следующие преимущества ТУ и палладиевых катализаторов на его основе для использования в реакциях жидкофазного гидрирования [21].

1. ТУ, будучи крупнотоннажным продуктом нефте- и газохимической промышленности, является довольно дешевым и доступным углеродным материалом.

2. Варьирование условий получения ТУ и возможности его последующего модифицирования позволяют независимо регулировать его структуру и физико-химические свойства его поверхности и тем самым условия формирования, размер и каталитические свойства нанесенных частиц палладия.

3. Как правило, для полного превращения субстрата и селективного образования целевого про-

дукта достаточно 1–2% нанесенного палладия, что существенно меньше по сравнению с содержанием этого дорогостоящего металла в традиционно используемых катализаторах Pd/AУ (5–10% [3, 5]).

4. Катализаторы Pd/ТУ могут быть приготовлены с помощью хорошо известных и простых методов.

5. В присутствии нанесенных на ТУ катализаторов, содержащих 1–2% Pd, полное превращение органического субстрата и селективное образование целевого продукта могут достигаться с высокой скоростью в мягких условиях гидрирования.

6. Катализаторы Pd/ТУ проявляют стабильность к дезактивации, т.е. сохраняют высокие активности и селективность по целевому продукту при многократном использовании (например, в гидрировании ароматических нитросоединений).

Преимущества катализаторов Pd/ТУ, связанные с высокими показателями в реакциях жидкофазного гидрирования органических соедине-

ний, позволяют рассматривать их как очень перспективные для применения в промышленном масштабе, в частности, в процессах тонкого и малотоннажного органического синтеза. Эти преимущества обусловлены в том числе особенностями структуры ТУ, такими как глобулярная морфология и отсутствие выраженных поверхностных дефектов, продуцирующих микропоры.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А19-119061490024-3).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Стайлз Э.Б.* Носители и нанесенные катализаторы. Теория и практика. М.: Химия, 1991. Гл. 5. 231 с. [*Stiles A.B.* Catalyst Supports and Supported Catalysts: Theoretical and Applied Concepts. Boston: Butterworths, 1987. Ch. 5. 270 p.]
2. *Serp P., Machado B.* Nanostructured Carbon Materials for Catalysis. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2015. Ch. 1. 555 p. <https://doi.org/10.1039/9781782622567-00001>
3. *Rase H.F.* Handbook of Commercial Catalysts. Heterogeneous Catalysts. Boca Raton: CRC Press, 2000. Ch. 12. 488 p. <https://doi.org/10.1201/b21367>
4. *Oosthuizen R.S., Nyamori V.O.* // Platinum Metals Rev. 2011. V. 55. № 3. P. 154. <https://doi.org/10.1595/147106711X577274>
5. *Nishimura S.* Handbook of Heterogeneous Catalytic Hydrogenation for Organic Synthesis. New York: John Wiley & Sons, 2001. Ch. 1. 664 p.
6. *Лихолобов В.А., Суровикин В.Ф., Плаксин Г.В., Цеханович М.С., Суровикин Ю.В., Бакланова О.Н.* // Катализ в промышленности. 2008. № 5. С. 63. [*Likholobov V.A., Surovikin V.F., Plaksin G.V., Tsekhanovich M.S., Surovikin Yu.V., Baklanova O.N.* // Catal. Ind. 2009. V. 1. № 1. P. 11.] <https://doi.org/10.1134/S2070050409010024>
7. *Zhu J., Holmen A., Chen D.* // ChemCatChem. 2013. V. 5. № 2. P. 378. <https://doi.org/10.1002/cctc.201200471>
8. *van Vaerenbergh B., Lauwaert J., Vermeir P., De Clercq J., Thybaut J.W.* // Adv. Catal. 2019. V. 65. P. 1. <https://doi.org/10.1016/bs.acat.2019.10.001>
9. *Гюльмисарян Т.Г., Левенберг И.П.* // Технологии нефти и газа. 2018. № 3. С. 3.
10. *Arunajatesan V., Chen B., Möbus K., Ostgard D.J., Tacke T., Wolf D.* // Carbon Materials for Catalysis. Hoboken: John Wiley & Sons, 2009. P. 535. <https://doi.org/10.1002/9780470403709.ch15>
11. *Voll M., Kleinschmit P.* // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim: Wiley-VCH, 2012. [https://doi.org/10.1002/14356007.n05\\_n05](https://doi.org/10.1002/14356007.n05_n05)
12. *Suh D.J., Park T.-J., Ihm S.-K.* // Ind. Eng. Chem. Res. 1992. V. 31. № 8. P. 1849. <https://doi.org/10.1021/ie00008a003>
13. *Harada T., Ikeda S., Miyazaki M., Sakata T., Mori H., Matsumura M.* // J. Mol. Catal. A: Chem. 2007. V. 268. № 1–2. P. 59. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.12.010>
14. *Yakukhnov S.A., Pentsak E.O., Galkin K.I., Mironenko R.M., Drozdov V.A., Likholobov V.A., Ananikov V.P.* // ChemCatChem. 2018. V. 10. № 8. P. 1869. <https://doi.org/10.1002/cctc.201700738>
15. *Mironenko R.M., Belskaya O.B., Gulyaeva T.I., Nizovskii A.I., Kalinkin A.V., Bukhtiyarov V.I., Lavrenov A.V., Likholobov V.A.* // Catal. Today. 2015. V. 249. P. 145. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.10.037>
16. *Мироненко Р.М., Бельская О.Б., Лавренов А.В., Лихолобов В.А.* // Химия в интересах устойчивого развития. 2015. Т. 23. № 6. С. 645. <https://doi.org/10.15372/KhUR20150603>
17. *Mironenko R.M., Belskaya O.B.* // AIP Conf. Proc. 2019. V. 2141. № 1. 020010. <https://doi.org/10.1063/1.5122029>
18. *Бельская О.Б., Мироненко Р.М., Лихолобов В.А.* // Теор. эксперим. химия. 2012. Т. 48. № 6. С. 359. [*Belskaya O.B., Mironenko R.M., Likholobov V.A.* // Theor. Experim. Chem. 2013. V. 48. № 6. P. 381.] <https://doi.org/10.1007/s11237-013-9285-y>
19. *Mironenko R.M., Belskaya O.B., Gulyaeva T.I., Trenikhin M.V., Nizovskii A.I., Kalinkin A.V., Bukhtiyarov V.I., Lavrenov A.V., Likholobov V.A.* // Catal. Today. 2017. V. 279. P. 2. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.07.022>
20. *Mironenko R.M., Belskaya O.B., Gulyaeva T.I., Trenikhin M.V., Likholobov V.A.* // Catal. Commun. 2018. V. 114. P. 46. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2018.06.002>
21. *Mironenko R.M., Belskaya O.B., Stepanova L.N., Gulyaeva T.I., Trenikhin M.V., Likholobov V.A.* // Catal. Lett. 2020. V. 150. № 3. P. 888. <https://doi.org/10.1007/s10562-019-02974-6>
22. *Мироненко Р.М., Бельская О.Б., Лихолобов В.А.* // Рос. хим. журн. 2018. Т. 62. № 1–2. С. 141. [*Mironenko R.M., Belskaya O.B., Likholobov V.A.* // Russ. J. Gen. Chem. 2020. V. 90. № 3. P. 532.] <https://doi.org/10.6060/rcj.2018621-2.12>
23. *Mironenko R.M., Belskaya O.B., Likholobov V.A.* // Catal. Today. In press. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.03.023>