

УДК 544.421;544.478.13

ВЫСОКОСЕЛЕКТИВНЫЙ КАТАЛИЗАТОР ГИДРИРОВАНИЯ НИТРОБЕНЗОЛА НА ОСНОВЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ Rh_1In_1

© 2021 г. А. В. Рассолов^а, Г. А. Иванов^а, Г. О. Брагина^а, Г. Н. Баева^а,
Н. С. Смирнова^а, А. В. Казаков^а, Н. Я. Усачев^а, А. Ю. Стахеев^{а, *}

^аФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,
Ленинский просп., 47, Москва, 119991 Россия

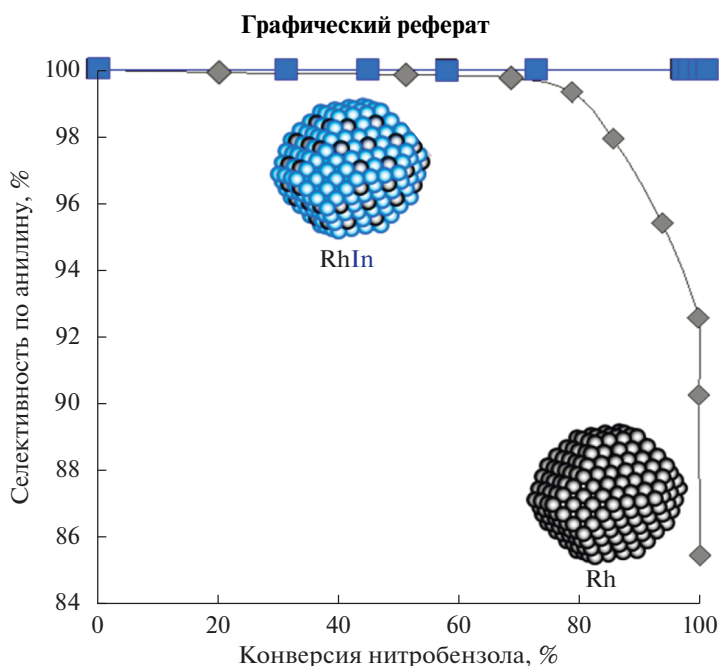
*e-mail: st@ioc.ac.ru

Поступила в редакцию 01.04.2021 г.

После доработки 18.05.2021 г.

Принята к публикации 19.05.2021 г.

Каталитические характеристики биметаллического $RhIn/SiO_2$ катализатора изучены в жидкофазном гидрировании нитробензола (НБ). Образование интерметаллических Rh_1In_1 наночастиц установлено методом рентгенофазового анализа и подтверждено данными просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и ИК-спектроскопии адсорбированного СО. Показано, что в сравнении с монометаллическим Rh/SiO_2 реакция гидрирования НБ на $RhIn$ катализаторе протекает с более высокой скоростью и более высокой селективностью. На интерметаллическом образце, в отличие от монометаллического, практически не происходит образования побочных продуктов, а также не протекает реакций гидрирования бензольного кольца. Предполагается, что более высокая селективность $RhIn/SiO_2$ может быть связана как с изменением электронного состояния атомов Rh, так и с геометрией активного центра.



Ключевые слова: высокоселективный катализатор, нитробензол, жидкофазное гидрирование, родий, индий, интерметаллиды, структура катализатора

DOI: 10.31857/S0453881121050075

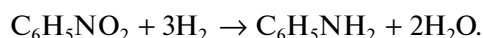
ВВЕДЕНИЕ

Каталитическое гидрирование нитробензола (НБ) является важным химико-технологическим

процессом получения анилина, используемого в качестве полупродукта в синтезе полиуретанов, резины, фармацевтических препаратов, пестицидов и гербицидов [1].

Сокращения и обозначения: НБ – нитробензол; ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия; РФА – рентгенофазовый анализ; п. п. – полоса поглощения.

Суммарно, реакцию этого процесса можно представить как:



Промышленное гидрирование нитробензола осуществляется как в газовой, так и в жидкой фазах. Процесс газофазного гидрирования нитробензола обычно ведут с использованием Ni- или Cu-содержащих катализаторов при парциальном давлении водорода 1–5 атм и температуре 250–300°C [2, 3]. Жидкофазное гидрирование нитробензола проводят в присутствии Pt-, Pd-, Ni-содержащих катализаторов при температуре 50–100°C и давлении 10–50 атм как в среде различных растворителей, так и в их отсутствии [4], а также как на нанесенных, так и на ненанесенных [5, 6] катализаторах. Селективность по целевому продукту обычно составляет 75–95%, и повышение этого показателя для каталитических систем, используемых в вышеуказанном процессе, является весьма актуальной задачей.

В последние годы все больше работ посвящается изучению катализаторов на основе родия, благодаря их высокой активности и селективности в реакциях гидрирования нитробензола и его производных. Так, в работах [7–9] были изучены характеристики катализатора Rh/SiO₂ с разной массовой долей активного металла, а также различным размером наночастиц и пористостью носителя в гидрировании 4-нитроацетофенона, а в работе [10] было исследовано влияние носителя на свойства Rh-катализатора в гидрировании динитробензола.

Однако проблема повышения селективности катализаторов до сих пор не решена окончательно, поскольку проведение гидрирования нитробензола на большинстве используемых в настоящее время катализаторов приводит не только к восстановлению нитрогруппы, но и к протеканию ряда побочных процессов, связанных с дальнейшим восстановлением продуктов реакции. В результате этих реакций могут образовываться как продукты гидрирования ароматического кольца или аминогруппы, например: циклогексилламин, циклогексанон, циклогексанол, бензол, так и вторичные амины, такие как дициклогексилламин или N-циклогексиланилин [11].

Перспективным способом увеличения селективности катализаторов является применение интерметаллических композиций [12, 13]. Например, в исследовании [14] рассмотрен широкий спектр интерметаллических катализаторов, обладающих высокой селективностью и активностью в гидрировании ряда производных нитробензола. Такие структуры позволяют достичь значительно большей селективности в образовании аминосоединений в сравнении с монометаллическими аналогами.

Весьма перспективным представляется катализатор на основе интерметаллида RhIn. В работе [15] была продемонстрирована его высокая селективность в гидрировании нитрогруппы до аминогруппы в нитростироле.

Тем не менее, практически отсутствуют исследования, посвященные изучению свойств интерметаллических катализаторов на основе родия в реакциях восстановления незамещенного нитробензола. Поэтому в настоящей работе мы изучили каталитические характеристики родий-индиевого интерметаллида с атомным соотношением металлов 1 : 1, нанесенного на оксид кремния, в реакции восстановления незамещенного нитробензола молекулярным водородом. В качестве катализатора сравнения был использован монометаллический Rh/SiO₂.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализаторов

Катализаторы RhIn/SiO₂(C-80) готовили методом совместной пропитки по влагоемкости. Носитель SiO₂ (Силохром С-80, удельная площадь поверхности $S_{\text{ВЕТ}} = 70\text{--}100 \text{ м}^2/\text{г}$), предварительно прокаленный в токе воздуха при 550°C, был пропитан раствором, содержащим смесь нитратов родия и индия и высушен на воздухе при комнатной температуре. Полученные образцы восстанавливали в токе 5% H₂/Ag (“Линде Газ Рус”) при 550°C в течение 2 ч (скорость подъема температуры от комнатной до 550°C – 4°C/мин), после чего охлаждали в токе 5% H₂/Ag до 200°C, затем в токе N₂ (чистота 5.0) (“Линде Газ Рус”) до 20°C. Массовое содержание металлов в полученном катализаторе составило: 3% Rh, 3.35% In. В качестве образца сравнения был использован монометаллический 3% Rh/SiO₂(C-80), приготовленный по аналогичной методике. Высокое содержание активного компонента в катализаторах было обусловлено необходимостью проведения физико-химического анализа.

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ)

Микроструктуру образцов изучали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе HT7700 (“Hitachi”, Япония). Съемку изображений вели в режиме регистрации прошедших электронов (режим светлого поля) при ускоряющем напряжении 100 кВ. Для проведения исследования порошкообразные образцы диспергировали из суспензии в изопропанолу на медные сетки, покрытые слоем углерода ($d = 3 \text{ мм}$). Микроскопические измерения оптимизировали в рамках описанной ранее методологии [16]. Средний диаметр металлических частиц и их распределение по размерам определяли на основе

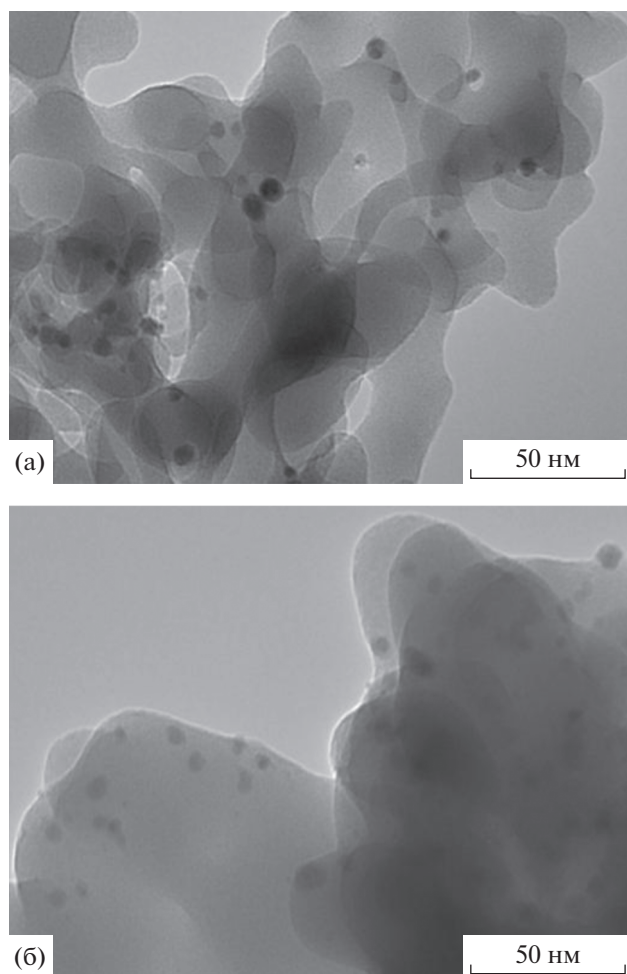


Рис. 1. Микрофотографии ПЭМ катализаторов Rh/SiO₂(C-80) (а) и RhIn/SiO₂(C-80) (б).

измерения 150–180 частиц на микрофотографиях различных участков образцов.

Рентгенофазовый анализ (РФА)

Дифрактограммы синтезированных катализаторов и исходного носителя получены на дифрактометре ДРОН-4 (Россия) в Брегг-Брентано геометрии, с использованием излучения CuK_α (Ni-фильтр), в диапазоне углов 15°–95° (2θ) с шагом 0.02° (2θ) и выдержкой в точке 1 с. Кристаллографические параметры рассчитаны с помощью компьютерной программы Rietan-FT [17], реализующей метод Ритвелда. Индексацию спектров проводили с использованием базы данных PDF-4 2018.

ИК-спектроскопия адсорбированного СО

ИК-спектры диффузного отражения адсорбированного СО регистрировали на ИК-спектрометре Tensor 27 (“Bruker”, Германия), снабженном

приставкой диффузного отражения (“Harrick Scientific Products, Inc.”, Великобритания) и МСТ-детектором (mercury cadmium telluride). Измельченную навеску образца (20 мг) помещали на металлическую чашку термостатируемой ячейки со стеклами из CaF₂, после чего ячейку продували током аргона (30 мл/мин). Далее катализатор восстанавливали в токе 5% H₂/Ar (30 мл/мин) при 500°C в течение 1 ч, после чего охлаждали до 200°C. Дальнейшее охлаждение до 50°C проводили в токе Ar. По достижении требуемой температуры осуществляли регистрацию фонового спектра, затем в ячейку подавали 0.5% СО/He (30 мл/мин) и записывали спектр адсорбированного СО (250 сканов, разрешение – 4 см⁻¹).

Жидкофазное гидрирование нитробензола

Для исследования каталитических свойств катализаторов были использованы следующие реагенты: нитробензол (99% чистоты, “Sigma-Aldrich”); *n*-гексан (98%, “Merck”); газы и газовые смеси производства “Линде Газ Рус” (Балашиха, Россия).

Реакцию жидкофазного гидрирования проводили в реакторе автоклавного типа при температуре 25°C, начальном давлении водорода 10 бар и при постоянном перемешивании (1000 об/с). В реактор помещали навеску катализатора 10 мг, 9 мл растворителя (*n*-гексан) и 1 ммоль субстрата, после чего реактор загружали в автоклав и подключали к блоку дозирования газов и электронному датчику давления для контроля степени поглощения водорода.

Продукты реакции анализировали методами хромато-масс-спектрометрии на приборе Маэстро-2 (“Интерлаб”, Россия) и газожидкостной хроматографии на приборе Кристалл 5000 (“Хроматэк”, Россия) с пламенно-ионизационным детектором, укомплектованным хроматографической колонкой HP5-MS (5% фенилдиметилсилоксан) длиной 30 м, внутренним диаметром 0.25 мм и толщиной пленки неподвижной фазы 0.25 мкм. Газ-носитель – гелий, метод ионизации – электронный удар, 100 эВ. Спектры обрабатывали в программе MSD ChemStation [18] с использованием библиотеки масс-спектров NIST14 [19]. Каталитическую активность рассчитывали по наклону начальных участков кривых поглощения водорода в пересчете на грамм катализатора (моль мин⁻¹ г⁻¹_{кат}).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Просвечивающая электронная микроскопия

Для определения морфологических характеристик наночастиц, входящих в состав синтезированных моно- и биметаллических катализаторов, был проведен анализ методом просвечиваю-

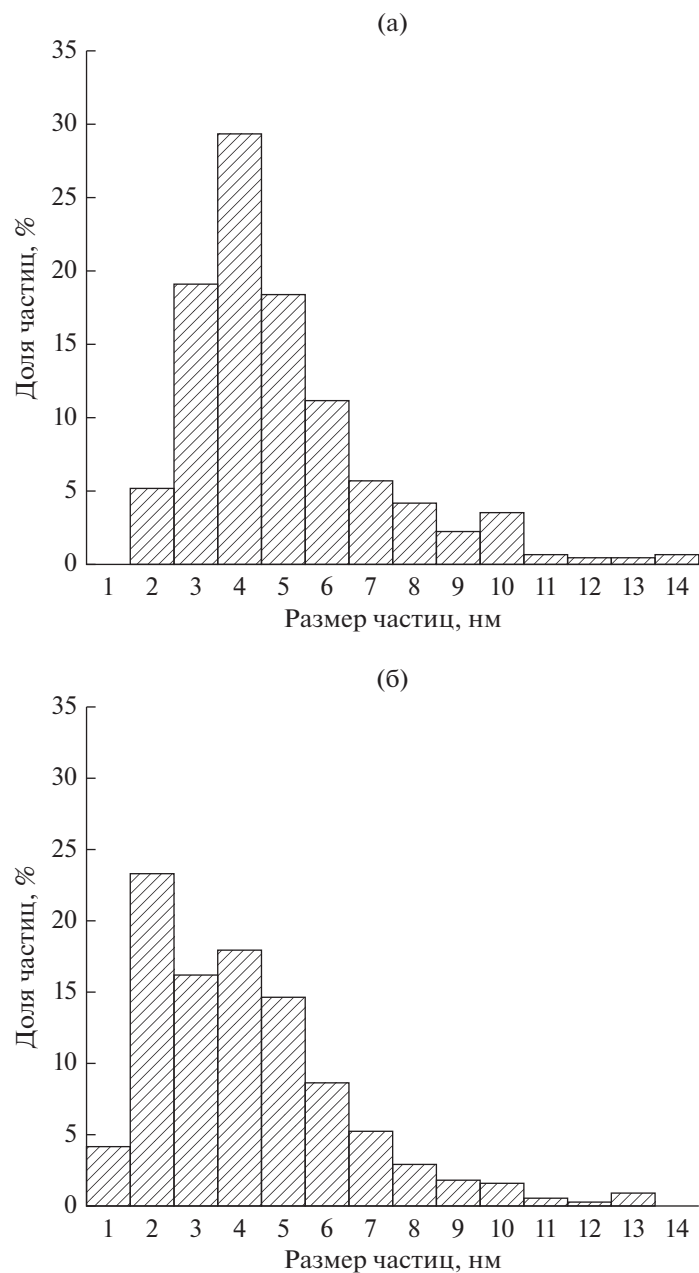


Рис. 2. Гистограммы распределения частиц по размерам для катализаторов Rh/SiO₂(C-80) (а) и RhIn/SiO₂(C-80) (б).

шей электронной микроскопии (ПЭМ). На рис. 1 представлены микрофотографии катализаторов Rh/SiO₂ и RhIn/SiO₂. Для обоих образцов характерно равномерное распределение частиц активного компонента в структуре носителя. Для монометаллического образца (рис. 2а) наблюдается преимущественное образование небольших сферических наночастиц размером 3–5 нм, средний диаметр – 4.4 нм. Для биметаллического образца (рис. 2б) также характерны наночастицы сферической формы, однако их распределение по раз-

мерам чуть более широкое (2–5 нм), а средний диаметр немного меньше (4.1 нм).

ИК-спектроскопия адсорбированного СО

В ИК-спектрах СО, адсорбированного на родий, нанесенном на разные носители, может присутствовать несколько различных полос поглощения (п. п.) в зависимости от типа носителя. Согласно полученным данным в случае родия, нанесенного на SiO₂ (рис. 3а), в спектре наблюда-

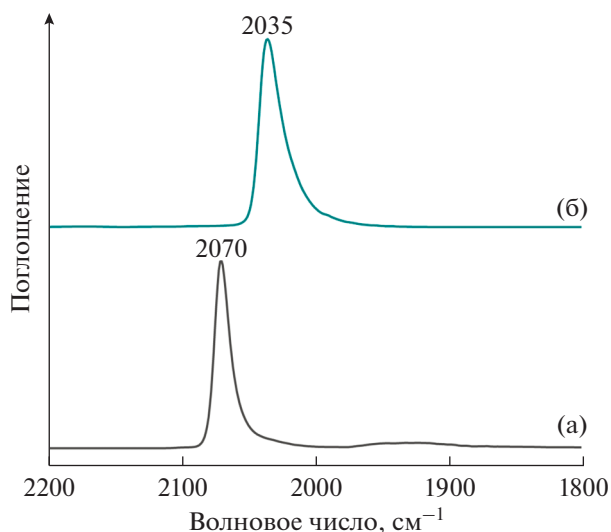


Рис. 3. ИК-спектры диффузного отражения CO, адсорбированного на поверхности катализаторов Rh/SiO₂(C-80) (а) и RhIn/SiO₂(C-80) (б).

ется высокоинтенсивная асимметричная полоса поглощения с максимумом 2070 см⁻¹, которая соответствует молекулам CO, линейно адсорбированным на атомах металлического родия [20, 21]. В районе 2000–1800 см⁻¹ присутствует широкая п. п. низкой интенсивности, отвечающая мостиковой адсорбции CO на Rh⁰. Дополнительные полосы в районе ~2097 и 2030 см⁻¹, соответствующих симметричным и асимметричным колебаниям

дикарбонильного комплекса на Rh⁺, не наблюдается, что свидетельствует о присутствии родия только в металлическом состоянии [21].

Для Rh–In-катализатора по сравнению с родиевым (рис. 3б) наблюдается сдвиг полосы поглощения линейного CO с 2070 до 2035 см⁻¹ и полное исчезновение п. п. в области 2000–1800 см⁻¹. Следует также отметить, что адсорбция молекул CO на атомах In⁰ при комнатной температуре не наблюдается [22]. Согласно [15] подобные батохромные сдвиги в ИК-спектрах адсорбированного CO для Rh–M-катализаторов (M: Sn, Zn, In, Pb, Bi) свидетельствуют об отсутствии монометаллических родиевых наночастиц в исследуемых образцах. Это предположение было доказано данными рентгенофазового анализа [15], которые показали, что в катализаторе RhIn/SiO₂ происходит образование интерметаллического соединения RhIn с кубической решеткой, что также было подтверждено методом РФА и в нашей работе (см. ниже). Расчеты DFT [15] показали, что теоретические значения для частоты, соответствующей линейным колебаниям CO, адсорбированного на грани интерметаллида RhIn(110), ниже, чем для монометаллического родия. Данный сдвиг может быть связан как с уменьшением латерального взаимодействия между молекулами адсорбированного CO на поверхности RhIn, так и с эффектами, возникающими вследствие перераспределения электронной плотности между Rh и In. Следует отметить, что исследователи не регистрировали п. п. для мостиковой формы CO, ад-

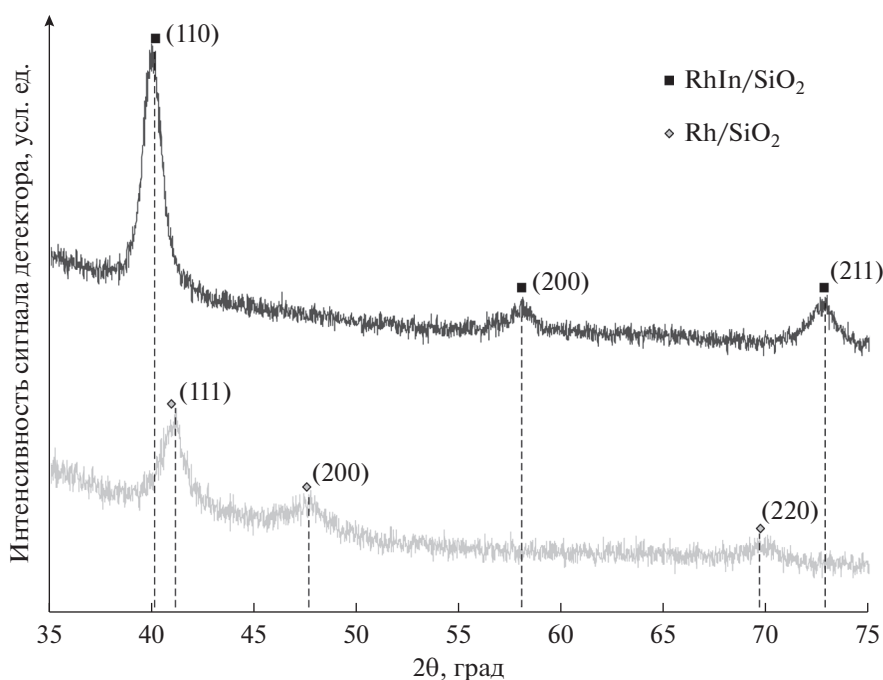


Рис. 4. Дифрактограммы катализаторов Rh/SiO₂(C-80) и RhIn/SiO₂(C-80).

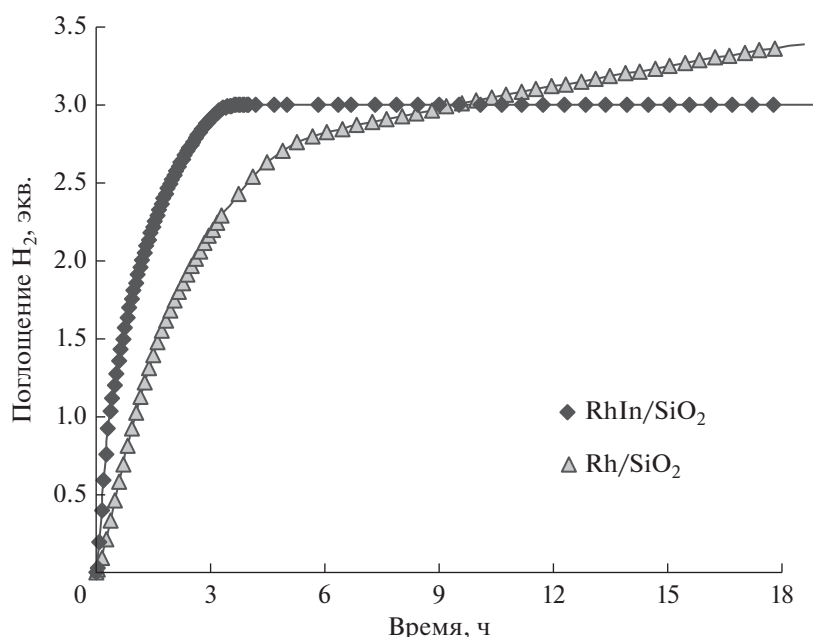


Рис. 5. Кинетические профили поглощения водорода в процессе гидрирования нитробензола на Rh/SiO₂(C-80) и RhIn/SiO₂(C-80). Условия: $P_{H_2} = 10$ бар, $T = 25^\circ\text{C}$, $m_{\text{кат}} = 10$ мг, $[C_{\text{НБ}}] = 1$ ммоль, растворитель – *n*-гексан.

сорбированного на гранях RhIn. Предположительно эта особенность связана с геометрическим строением поверхности RhIn-интерметаллида — чередование атомов Rh и In делает мостиковую форму адсорбции CO энергетически невыгодной. Из этого можно заключить, что в данной системе, по аналогии с ранее изученным PdIn-интерметаллидом [23, 24], основным типом активных центров являются моноатомные Rh₁-центры, изолированные друг от друга атомами индия.

Рентгенофазовый анализ (РФА)

Дифрактограммы синтезированных катализаторов Rh/SiO₂(C-80) и RhIn/SiO₂(C-80) приведены на рис. 4. Для монометаллического образца на дифрактограмме кроме пика оксида кремния (максимум 21° – 22°) присутствуют характеристические пики (41.0° , 47.7° , 69.7° при 2θ), которые можно проиндексировать как пики кубической фазы Rh (111), (200) и (220) соответственно. Расчеты дают размер элементарной ячейки кубического родия равным 0.3813 нм, что согласуется с литературными данными 0.383 нм для кубического родия (COD Database, № 1534917). Размер частиц (область когерентного рассеяния) определяли по уширению пиков по формуле Шеррера. Уширение наиболее интенсивного пика (111) для монометаллического образца отвечает размеру частиц 6 нм. Содержание Rh составляет 3.7 вес. %.

Для биметаллического образца на дифрактограмме в диапазоне 15° – 75° , кроме пика аморф-

ного оксида кремния (максимум 21° – 22° при 2θ), видны характеристические пики (40.2° , 58.1° , 72.9° при 2θ). Эти пики относятся к кубическому RhIn (COD Database, № 1539275) — (110), (200), (211). Размер элементарной ячейки для нашего образца равен 0.3186 нм, что сравнимо с данными из базы ICDD PDF-4+ 2018 для RhIn (№ 04-004-8141) — 0.3190 нм. Уширение главного пика (110) соответствует размеру частиц 8.9 нм, весовое содержание фазы RhIn, согласно проведенному численному расчету, равно 6.9%. Таким образом, наблюдается изменение размеров элементарной ячейки от 0.3813 нм для монометаллического образца до 0.3186 нм для биметаллического RhIn/SiO₂, что свидетельствует об образовании интерметаллического соединения RhIn с кубической решеткой.

Анализ каталитических свойств

Для сопоставления активности моно- и биметаллического катализатора гидрирования нитробензола было выполнено сравнение кинетических кривых поглощения водорода (рис. 5). Начальная скорость реакции составила 0.025 ммоль мин^{-1} $\Gamma_{\text{кат}}^{-1}$ для Rh/SiO₂ и 0.051 ммоль мин^{-1} $\Gamma_{\text{кат}}^{-1}$ для RhIn/SiO₂. При этом поглощение водорода в количестве, равном теоретически необходимому, для полного гидрирования нитрогруппы (3 экв.) на RhIn/SiO₂ достигается приблизительно в три раза быстрее, чем на

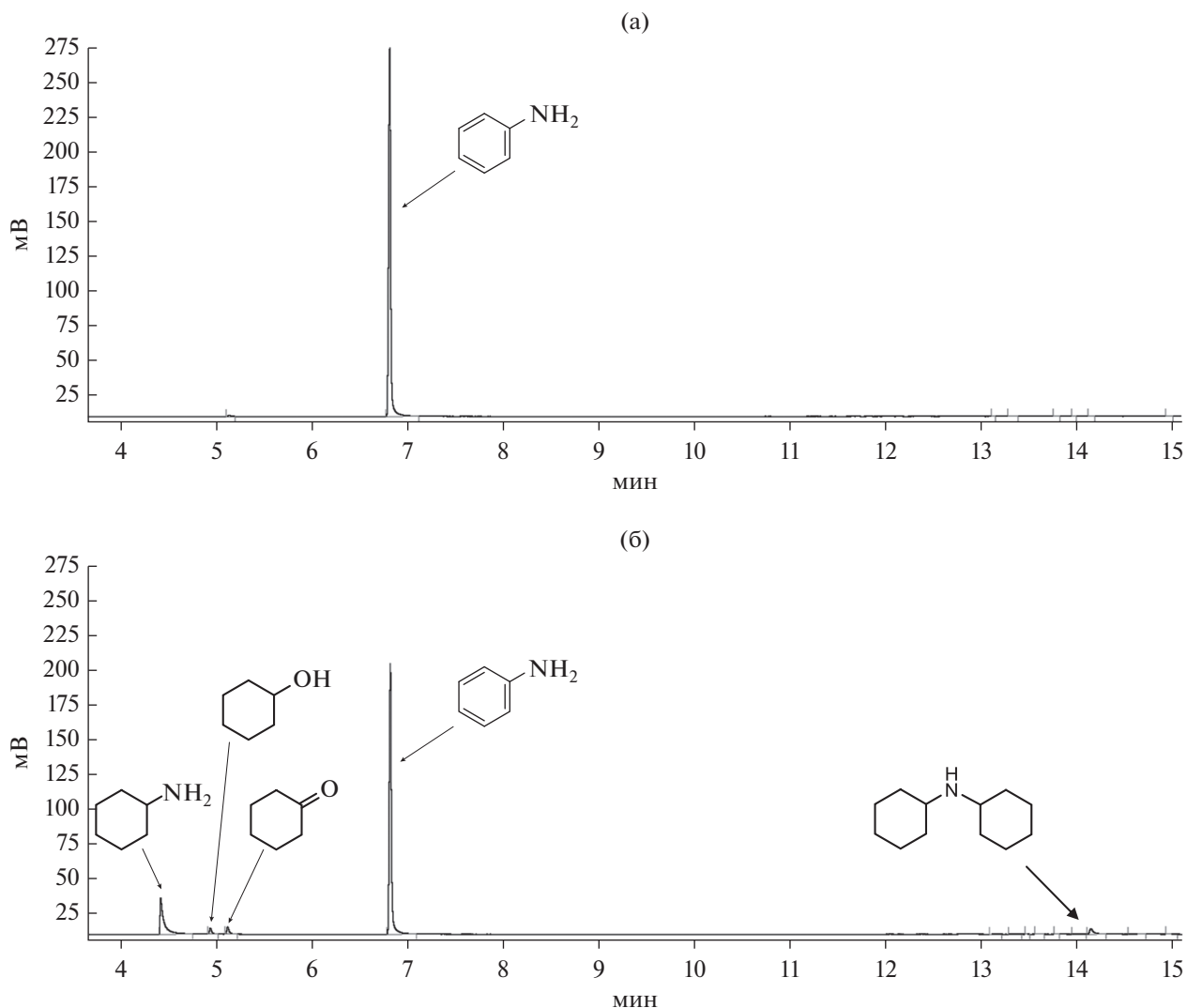


Рис. 6. Результаты хроматографического анализа реакционной смеси после протекания реакции гидрирования нитробензола в течение 15 ч на RhIn/SiO₂(C-80) (а) и Rh/SiO₂(C-80) (б).

Rh/SiO₂. Подобное соотношение времен завершения реакции на этих катализаторах наблюдали и в работе [15].

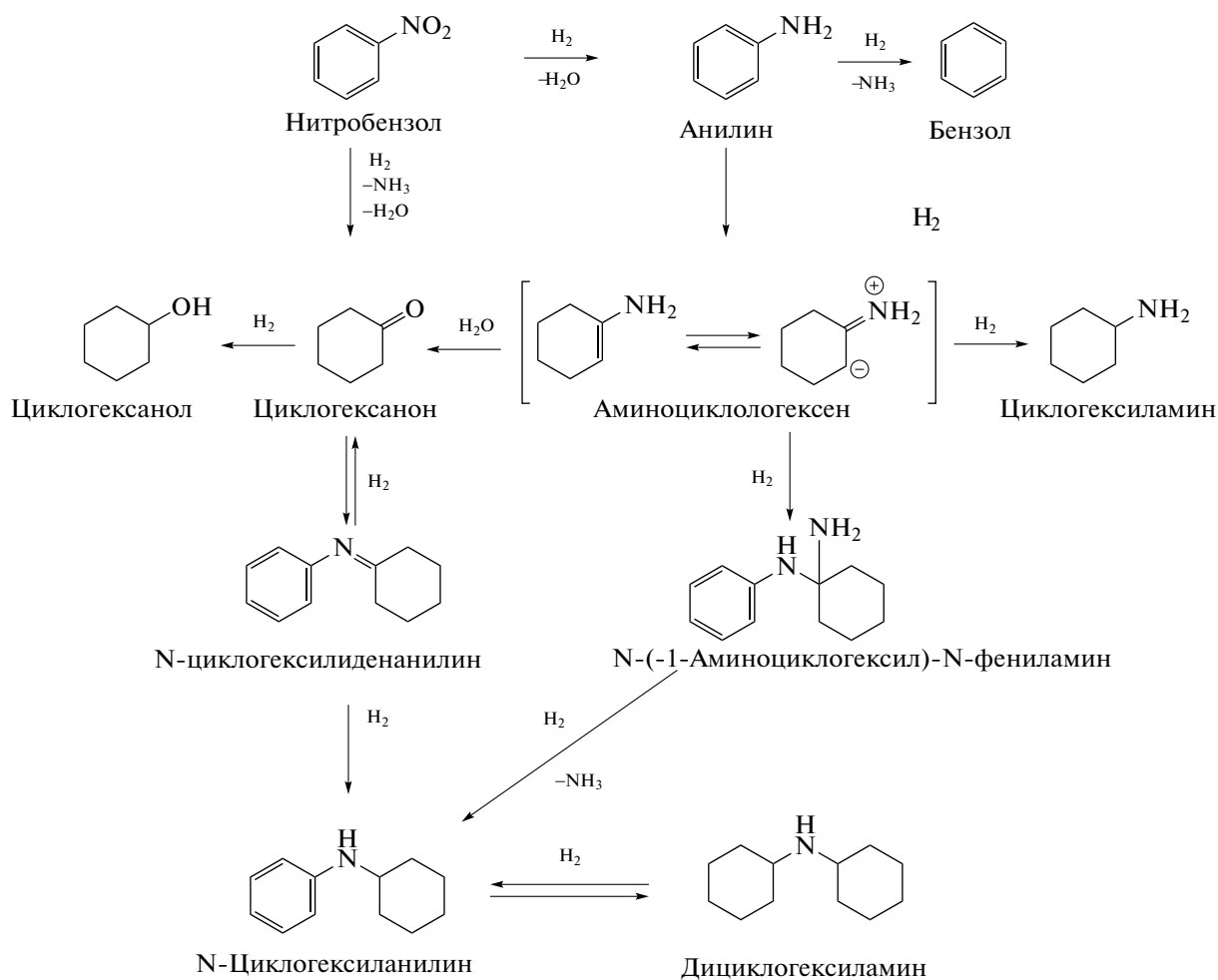
Более высокую **активность** интерметаллического Rh–In-катализатора можно объяснить разницей в энергии адсорбции нитробензола на Rh- и Rh–In-образцах. Так, в работе Фурукавы (Furukawa) [14] были сопоставлены величины энергии адсорбции нитрогруппы на образцах Rh/SiO₂ и RhIn/SiO₂, которые составили –27.4 и –41.0 кДж/моль соответственно, что указывает на более прочную адсорбцию нитробензола на образце RhIn/SiO₂. Это обеспечивает повышенную концентрацию реагента на поверхности катализатора, в результате чего возрастает скорость гидрирования.

На катализаторе RhIn/SiO₂ в точке достижения 3 экв. поглощения водорода прекращается, что свидетельствует о завершении реакции (рис. 5). Хроматографический анализ продуктов реакции подтверждает этот вывод и показывает, что в реакционной смеси присутствует только анилин даже после выдерживания ее в условиях реакции более 15 ч (рис. 6а). В то же время на катализаторе Rh/SiO₂ наблюдается дальнейшее поглощение водорода, что может говорить о протекании побочных реакций гидрирования. На это также указывают данные хромато-масс-спектрометрии, согласно которым в продуктах реакции, помимо анилина, детектируется ряд побочных продуктов (рис. 6б). Все найденные побочные продукты образуются в результате гидрирования аминогруппы и/или ароматического кольца. Причем среди них есть как “легкие” (циклогекса-

нол, циклогексанон и циклогексиламин), так и “тяжелые” (дициклогексиламин) соединения.

Анализ продуктов реакции (рис. 7) показывает, что на образце Rh/SiO₂ циклогексиламин и дициклогексиламин начинают образовываться уже при достижении конверсии нитробензола порядка 80%, и по мере протекания реакции концентрация этих соединений продолжает возрастать. Согласно схеме 1 [25] можно заключить, что в дальнейших превращениях эти вещества не участвуют. Несколько раньше, при конверсии нитробензола порядка 50%, отмечено появление

циклогексанона. В соответствии со схемой реакции он может получаться либо из анилина через аминокциклогексен, либо непосредственно из нитробензола. Принимая во внимание то, что образование циклогексанона наблюдается раньше, чем в реакционной системе фиксируется аминокциклогексен, можно с уверенностью утверждать, что он получается непосредственно из нитробензола. Появление циклогексанола в заметных количествах начинается, как и в случае циклогексиламинов, при конверсии нитробензола ~80%.



В присутствии образца RhIn/SiO₂ не наблюдаются отличных от анилина продуктов в течение всего времени реакции.

На рис. 8 приведены зависимости селективности катализаторов по анилину от степени превращения нитробензола. Для образца Rh/SiO₂ отмечено снижение селективности в ходе реакции, начиная с 70% конверсии нитробензола. Для образца RhIn/SiO₂ селективность остается неиз-

менной во всем диапазоне превращений и превышает 99%.

Повышение селективности Rh–In-катализатора по сравнению с монометаллическим образцом сравнения можно объяснить электронным состоянием атомов родия на поверхности Rh- и RhIn-наночастиц. По данным ИК-спектроскопии наблюдается сдвиг п. п. адсорбированного CO от 2070 для Rh/SiO₂ до 2035 см⁻¹ для RhIn/SiO₂. Смещение в область более низких волновых чисел указывает на увеличение электронной плотности

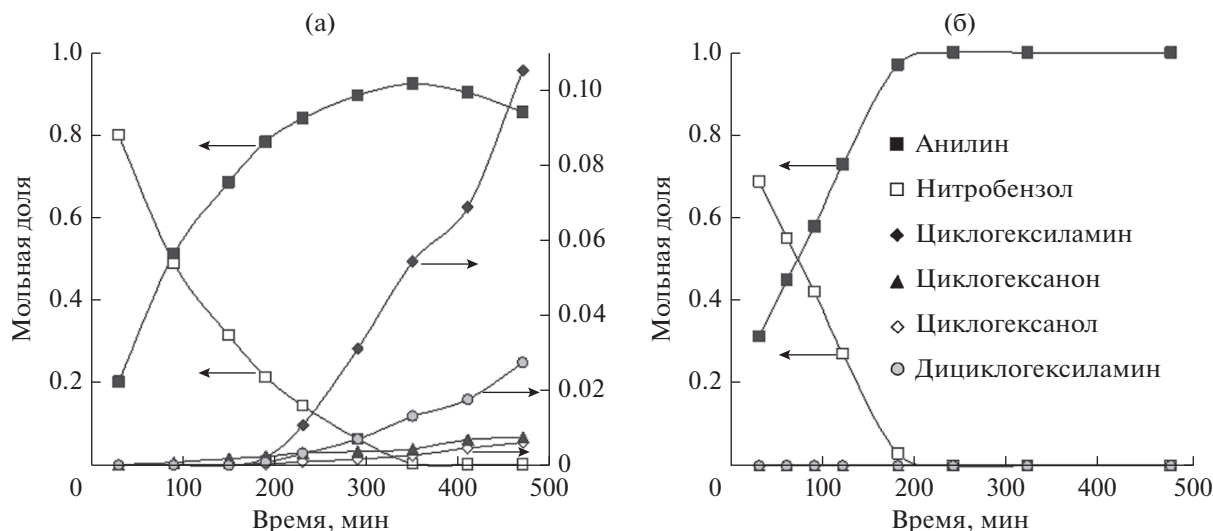


Рис. 7. Изменение состава реакционной смеси в ходе гидрирования нитробензола на катализаторах Rh/SiO₂(C-80) (а) и RhIn/SiO₂(C-80) (б).

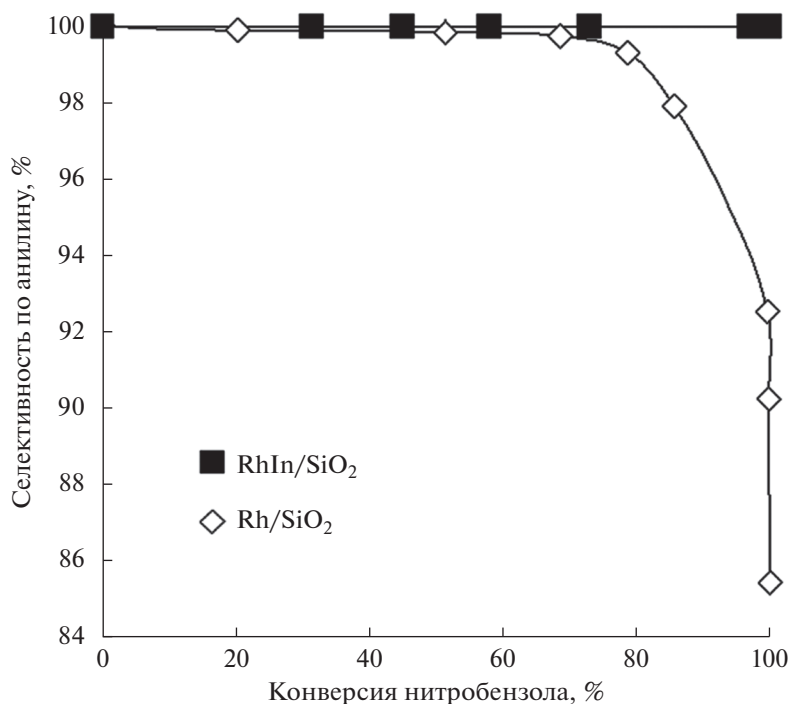


Рис. 8. Зависимость селективности в образовании анилина от конверсии нитробензола в гидрировании нитробензола на катализаторах на Rh/SiO₂(C-80) и RhIn/SiO₂(C-80).

на поверхностных атомах родия. Так, для поверхностных атомов Rh в катализаторе Rh/SiO₂ предлагается заряд по Хиршфилду, равный нулю, а для поверхностных атомов RhIn/SiO₂ – –0.07 единиц элементарного электрического заряда [15]. Полученные данные позволяют предположить, что увеличение электронной плотности на

атомах Rh, происходящее в результате формирования интерметаллида RhIn, приводит к снижению энергии адсорбции образующегося в ходе гидрирования анилина по сравнению с монометаллическим Rh-катализатором. Это облегчает десорбцию молекулы анилина с поверхности RhIn-интерметаллических наночастиц, что пре-

пятствует дальнейшим превращениям и способствует повышению селективности.

Кроме того, различие в селективности может быть обусловлено геометрическим фактором. В работе [26] было показано, что на катализаторе Rh/SiO₂ молекула нитробензола на поверхности наночастиц Rh координируется на мультиатомных центрах Rh_n, как с участием нитрогруппы, так и ароматического кольца. На катализаторе RhIn/SiO₂ адсорбция происходит иным образом. Благодаря чередованию атомов Rh и In на поверхности интерметаллических RhIn-наночастиц нитроароматические соединения координируются лишь с участием нитрогруппы, тогда как ароматическое кольцо непосредственно с поверхностью металла не связывается. В результате этого на интерметаллическом катализаторе, в отличие от монометаллического, реакция гидрирования бензольного кольца оказывается подавленной, что также приводит к увеличению селективности по анилину.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в настоящей работе с помощью нескольких методов подтверждено образование интерметаллического катализатора. Рентгенофазовый анализ выявил изменение размеров элементарной кристаллической ячейки RhIn/SiO₂ по сравнению с Rh/SiO₂ от 0.3186 до 0.3813 нм, что свидетельствует об образовании интерметаллического соединения RhIn, обладающего кубической решеткой. В ИК-спектрах адсорбированного СО для родий-индиевого катализатора наблюдается сдвиг п. п. линейного СО с 2070 до 2035 см⁻¹ за счет перераспределения электронной плотности между атомами Rh и In, а также полное исчезновение п. п. мостиковой формы адсорбированного СО в области 2000–1800 см⁻¹, что связано с исчезновением центров мультиатомной адсорбции Rh_n ($n \geq 2$) в результате образования интерметаллических частиц. Методом ПЭМ было показано образование частиц со схожим распределением по размерам, от 2 до 5 нм, и близким средним размером частиц – 4.1 нм для RhIn/SiO₂ и 4.4 нм для Rh/SiO₂.

Результаты исследования каталитических свойств в реакции жидкофазного гидрирования нитробензола свидетельствуют о более высоких активности и селективности в образовании анилина при протекании реакции на RhIn/SiO₂ в сравнении с образцом Rh/SiO₂. Установлено, что в случае протекания реакции на интерметаллическом катализаторе практически не образуются побочные и промежуточные продукты гидрирования, в то время как на монометаллическом Rh/SiO₂, помимо превращения нитробензола в анилин, происходит также дальнейшее гидрирование аминогруппы и ароматического кольца. Полученные в работе данные физико-химиче-

ских исследований, а также анализ имеющихся литературных сведений позволяют объяснить наблюдаемые различия в каталитических свойствах двумя факторами, связанными со спецификой структуры поверхности интерметаллических наночастиц RhIn:

1) повышение электронной плотности на атомах Rh, входящих в состав интерметаллида, приводит к увеличению энергии адсорбции нитробензола и уменьшению энергии адсорбции анилина на RhIn/SiO₂;

2) чередование атомов Rh и In на поверхности интерметаллических наночастиц RhIn препятствует участию ароматического кольца в адсорбции, что предотвращает его гидрирование.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках гранта РНФ №19-13-00285.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fujita S., Yoshida H., Asai K., Meng X., Arai M.J. // *Supercrit. Fluids*. 2011. V. 60. P. 106.
2. Dao S., Qian W., Luo G., Wei F., Wang Y. // *Appl. Catal. A: General*. 2005. V. 286. P. 30.
3. Vishwanathan V., Jayasri V., Basha P., Mahata N., Sikhivihilu L., Coville N. // *Catal. Commun.* 2008. V. 9. P. 453
4. Kantam M., Chakravati R., Pal U., Sreedhar B., Bhargava S. // *Adv. Synth. Catal.* 2008. V. 350. P. 822.
5. Turek F., Geike R., Lange R. // *Chem. Eng. Process.* 1986. V. 20. P. 213.
6. Mahata N., Cunha A.F., Órfão J.J.M., Figueiredo J.L. // *Appl. Catal. A: General*. 2008. V. 351. P. 204.
7. Abdul-Wahab M.I., Jackson S.D. // *Appl. Catal. A: General*. 2013. V. 462–463. P. 121.
8. Currall K., Jackson S.D. // *Top. Catal.* 2014. V. 57. P. 1519.
9. Currall K., Jackson S.D. // *Appl. Catal. A: General*. 2014. V. 484. P. 59.
10. Martínez J.J., Aguilera E.X., Cubillos J., Rojas H., Gómez-Cortés A., Díaz G. // *Mol. Catal.* 2019. V. 465. P. 54.
11. Couto C.Sá., Madeira L.M., Nunes C.P., Araújo P. // *Appl. Catal. A: General*. 2016. V. 522. P. 152.
12. Машковский И.С., Марков П.В., Брагина Г.О., Рассолов А.В., Баева Г.Н., Стахеев А.Ю. // *Кинетика и катализ*. 2017. Т. 58. С. 508.
13. Марков П.В., Бухтияров А.В., Машковский И.С., Смирнова Н.С., Просвиринов И.П., Винокуров З.С., Панафидин М.А., Баева Г.Н., Зубавичус Я.В., Бухтияров В.И., Стахеев А.Ю. // *Кинетика и катализ*. 2019. Т. 60. С. 816.
14. Furukawa S., Yoshida Y., Komatsu T. // *ACS Catal.*, 2014. V. 4. P. 1441.

15. Furukawa S., Takahashi K., Komatsu T. // Chem. Sci., 2016. V. 7. P. 4476.
16. Качала В.В., Хемчян Л.Л., Кашин А.С., Орлов Н.В., Грачев А.А., Залесский С.С., Анаников В.П. // Успехи химии. 2013. Т. 82. С. 648.
17. Izumi F., Motma K. // Solid State Phenom. 2007. V. 130. P. 15.
18. MSD ChemStation Data Analysis Software B.07.03.2129, released in May 2015 by Agilent Technologies Inc. (USA).
19. NIST14 Mass Spectral Library & Search Software by Scientific Instrument Services, Inc. (USA). 2014.
20. Fisher I.A., Bell A.T. // J. Catal. 1996. V. 162. P. 54.
21. Trautmann S., Baerns M. // J. Catal. 1994. V. 150. P. 335.
22. Hadjiivanov K.I., Vayssilov G.N. // Adv. Catal. 2002. V. 47. P. 307.
23. Stakheev A.Yu., Smirnova N.S., Krivoruchenko D.S., Baeva G.N., Mashkovsky I.S., Yakushev II. A., Vargafik M.N. // Mendeleev Commun. 2017. V. 27. P. 515.
24. Mashkovsky I.S., Smirnova N.S., Markov P.V., Baeva G.N., Bragina G.O., Bukhtiyarov A.V., Prosvirin I.P., Stakheev A.Yu. // Mendeleev Commun. 2018. V. 28. P. 603.
25. Couto C.Sá., Madeira L.M., Nunes C.P., Araújo P. // Appl. Catal. A. General. 2016. V. 522. P. 152.
26. Furukawa S., Komatsu T. // ACS Catal. 2017. V. 7. P. 735.

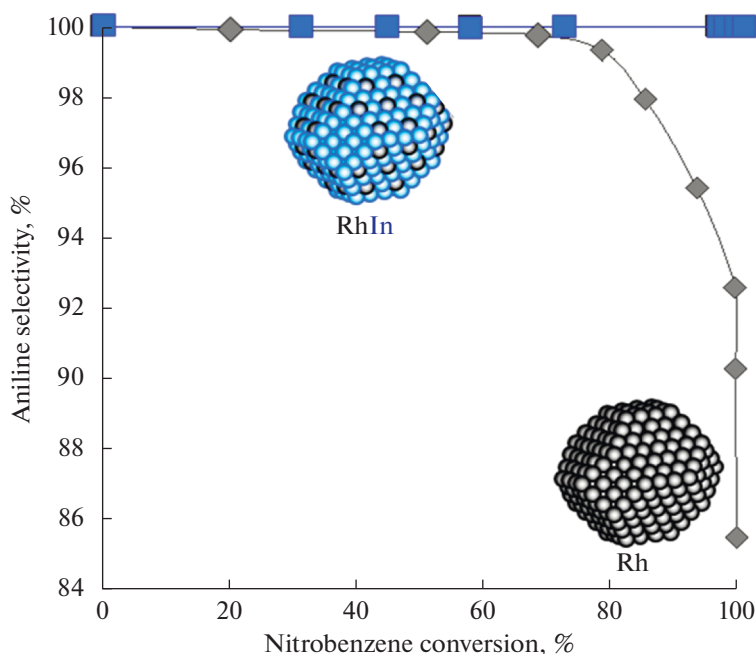
High-Selective Catalyst for Nitrobenzene Hydrogenation Based on Intermetallic Rh₁In₁ Particles

A. V. Rassolov¹, G. A. Ivanov¹, G. O. Bragina¹, G. N. Baeva¹, N. S. Smirnova¹,
A. V. Kazakov¹, N. Ya. Usachev¹, and A. Yu. Stakheev¹, *

¹Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences,
Leninsky pr. 47, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: st@ioc.ac.ru

Catalytic performance of bimetallic RhIn/SiO₂ catalysts was studied in the liquid phase hydrogenation of nitrobenzene (NB). The formation of intermetallic RhIn nanoparticles was revealed by X-ray diffraction (XRD) and confirmed by transmission electron microscopy (TEM) and IR spectroscopy of adsorbed CO. It was shown that, in comparison with the monometallic Rh/SiO₂, the hydrogenation of NB on the RhIn/SiO₂ catalyst proceeds at a higher rate and RhIn shows higher selectivity. On the intermetallic sample, in contrast to the monometallic sample, there is practically no formation of by-products, and no hydrogenation reactions of the benzene ring occur. It is assumed that the higher selectivity of RhIn/SiO₂ can be associated with the change of electronic state of Rh atoms and a geometry of active sites on the surface of PdIn nanoparticles.



Keywords: high-selective catalyst, nitrobenzene, liquid-phase hydrogenation, rhodium, indium, intermetallic compounds, catalyst structure