



(51) МПК
B01J 23/44 (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01)
B01J 27/24 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2013158097/04, 27.12.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 27.12.2013

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 27.12.2013

(45) Опубликовано: 27.05.2015 Бюл. № 15

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: CN 103120938 A, 29.05.2013 . Дунаев А.В. Слоистые углеродные матрицы с наночастицами металлов: получение и свойства. Автореферат, Москва 2010. CN 1698952 A, 23.11.2005 . RU 2246986 C2, 27.02.2005 . CN 102895986 A, 30.01.2013 . RU 2402584 C2, 27.10.2010 . US 3629145 A1, 21.12.1971

Адрес для переписки:

142432, Московская обл., Ногинский р-н, г. Черноголовка, просп. академика Семенова, 1, Директору ФГБУН Института проблем химической физики РАН академику С.М. Алдошину

(72) Автор(ы):

Арбузов Артем Андреевич (RU),
 Ключев Михаил Васильевич (RU),
 Калмыков Павел Алексеевич (RU),
 Тарасов Борис Петрович (RU),
 Магдалинова Наталья Александровна (RU),
 Мурадян Вячеслав Ервандович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук (RU),
 Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Ивановский государственный университет" (RU)

(54) ПАЛЛАДИЙСОДЕРЖАЩИЙ КАТАЛИЗАТОР ГИДРИРОВАНИЯ И СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к каталитическим химическим процессам, а именно к реакциям гидрирования непредельных углеводородов и ароматических нитросоединений. Задачей изобретения является создание палладийсодержащего катализатора гидрирования, в котором частицы палладия имеют нанометровый размер и равномерно распределены на поверхности носителя. Поставленная задача решается использованием в качестве носителя функционализированного этилендиамином оксида графита. Описанный способ приготовления палладийсодержащего катализатора гидрирования путем нанесения соли двухвалентного палладия (PdCl₂) на углеродный

наноматериал с последующим восстановлением до нольвалентного палладия боргидридом натрия в атмосфере водорода отличается тем, что в качестве углеродного наноматериала используют модифицированный этилендиамином оксид графита, получаемый кипячением суспензии оксида графита в бутаноле-1 в присутствии избытка этилендиамина. Содержание палладия в катализаторе составляет 4.8-5 вес.%. Катализатор является стабильным при стандартных условиях и не теряет активности при длительном хранении на воздухе, а также сохраняет активность при проведении многократных циклов гидрирования без его регенерации. 2 н.п. ф-лы, 3 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

B01J 23/44 (2006.01)*B82B 3/00* (2006.01)*B01J 27/24* (2006.01)*B01J 37/02* (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2013158097/04, 27.12.2013**(24) Effective date for property rights:
27.12.2013

Priority:

(22) Date of filing: **27.12.2013**(45) Date of publication: **27.05.2015** Bull. № 15

Mail address:

142432, Moskovskaja obl., Noginskij r-n, g.
Chernogolovka, prosp. akademika Semenova, 1,
Direktoru FGBUN Instituta problem khimicheskoy
fiziki RAN akademiku S.M. Aldoshinu

(72) Inventor(s):

**Arbuzov Artem Andreevich (RU),
Kljuev Mikhail Vasil'evich (RU),
Kalmykov Pavel Alekseevich (RU),
Tarasov Boris Petrovich (RU),
Magdalinova Natal'ja Aleksandrovna (RU),
Muradjan Vjacheslav Ervandovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federal'noe gosudarstvennoe bjudzhetnoe
uchrezhdenie nauki Institut problem
khimicheskoy fiziki Rossijskoj akademii nauk
(RU),
Federal'noe gosudarstvennoe bjudzhetnoe
obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego
professional'nogo obrazovanija "Ivanovskij
gosudarstvennyj universitet" (RU)**

(54) **PALLADIUM-CONTAINING HYDROGENATION CATALYST AND METHOD FOR PRODUCING IT**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: problem is solved by using graphite oxide functionalised by ethylene amide as a carrier. The described method for preparing a palladium-containing hydrogenation catalyst by coating a carbon nanomaterial with a bivalent palladium salt (PdCl_2) followed by reducing to zero-valent palladium by sodium borane in the hydrogen medium, differs by the fact that the used carbon nanomaterial is graphite oxide modified by ethylene amide and prepared by boiling a graphite oxide

suspension in butanol-1 in the presence of excessive ethylene amine. The palladium content in the catalyst makes 4.8-5 wt %. The catalyst is stable in the standard environment and keeps being active at long air storage, as well as maintains its activity after repeated hydrogenation cycles involving no regeneration.

EFFECT: creating the palladium-containing hydrogenation catalyst, wherein the palladium particles have a nanometre size and are uniformly distributed over the carrier surface.

2 cl, 3 ex

Изобретение относится к каталитическим химическим процессам, а именно к реакциям гидрирования ненасыщенных углеводородов и ароматических нитросоединений.

Реакции гидрирования относятся к основным промышленным процессам, реализуемым, как правило, в присутствии катализатора, в частности, для синтеза ароматических аминов, алициклических и циклических насыщенных органических соединений, высококачественного бензина и т.д.

По литературным данным [Grove D.E. Plat. Met., 2002, 46(2), 92], около 75% промышленных процессов гидрирования проводится на катализаторе Pd/C, содержащем 5% металлического палладия. Богатая каталитическая химия палладия охватывает практически весь спектр реакций, необходимый для органического синтеза. Способ получения катализатора Pd/C основан на восстановлении двухвалентного палладия из прекурсоров с последующим осаждением восстановленного палладия на разнообразные активированные угли.

Недостатком данного технического решения является небольшая активность получаемого согласно данному способу катализатора, необходимость создания для осуществления процесса катализа повышенных (свыше 60°C) температур и давления (свыше 5 атм). Это объясняется сложностью активации реакционных центров катализатора, получаемого согласно данному способу.

Известен способ получения палладийсодержащих катализаторов [Патент RU 2258561, патент RU 2326731] гидрирования непредельных углеводородов путем восстановления двухвалентного палладия из прекурсоров с последующим осаждением восстановленного палладия на углеродный материал, отличающийся тем, что в качестве исходного соединения используют перхлорат тетрааквапалладия (II), а восстановленный палладий осаждают на углеродный наноматериал. Такие катализаторы обладают высокой каталитической активностью при гидрировании алкенов по сравнению с катализаторами, полученными путем нанесения палладия на активированный уголь. Однако палладий, осажденный на углеродный наноматериал, образует нанокластеры с относительно невысокой каталитической активностью.

Известен палладийсодержащий электрокатализатор [Патент CN 103120938], в качестве носителя в котором используется графеновый материал. Процесс получения катализатора состоит из трех стадий: (1) получение оксида графита по методике, описанной в [Патент US 2798878]; (2) функционализация оксида графита поверхностно-активным веществом - хлоридом полидиметилдиаллиламмония; (3) осаждение соли двухвалентного палладия (PdCl_2) на функционализированный оксид графита с последующим восстановлением боргидридом натрия. Данное техническое решение принято в качестве прототипа настоящего изобретения.

Недостатком катализатора, описанного в способе-прототипе, является сложность и дороговизна получения: требуется дорогостоящее поверхностно-активное вещество - хлорид полидиметилдиаллиламмония, которое трудно удалить после получения катализатора, при совместном восстановлении PdCl_2 и оксида графита боргидридом натрия на графеновой поверхности остается большое количество кислородсодержащих групп, значительно снижающих электронную проводимость графеновых слоев.

Задачей изобретения является создание палладийсодержащего катализатора гидрирования, в котором частицы палладия имеют нанометровый размер и равномерно распределены на поверхности носителя.

Поставленная задача решается заявляемым палладийсодержащим катализатором гидрирования, содержащим 4.8-5 вес.% нанокластеров палладия, нанесенных на углеродные наночастицы, в котором в качестве носителя используется

функционализированный этилендиамином оксид графита.

Также задача решается способом получения палладийсодержащего катализатора гидрирования, включающим нанесение раствора хлорида палладия в этиловом спирте на носитель функционализированный оксид графита, который получают кипячением 5 бутанольной суспензии оксида графита в присутствии избытка этилендиамина с последующим восстановлением до нольвалентного палладия боргидридом натрия в атмосфере водорода.

Сущность заявляемого изобретения заключается в следующем: палладийсодержащий катализатор гидрирования содержит частицы палладия, имеющие нанометровый размер 10 и равномерное распределение на поверхности носителя. В качестве носителя функционализированного этилендиамином оксида графита. Носитель в предложенном новом катализаторе значительно отличается от функционализированного оксида графита, предлагаемого в способе-прототипе. Его характеризует отсутствие большого количества кислородсодержащих групп и наличие аминокрупп, равномерно 15 распределенных на графеновой поверхности, способных координировать катионы палладия и выступать в качестве центра роста нанокластеров. Также наличие этилендиаминной цепи (-NH-CH₂-CH₂-NH₂) предотвращает «слипание» частиц носителя, свойственное оксиду графита и графеновым материалам. Такой катализатор стабилен при стандартных условиях и не теряет активности при длительном хранении на воздухе, 20 а также сохраняет активность при проведении многократных циклов гидрирования без его регенерации. После отделения реакционной массы катализатор может быть сохранен и вновь использован в дальнейших процессах.

Заявляемый катализатор получают следующим образом. Оксид графита, полученный по известной методике [Журнал общей химии, 1991, 61(12), 2626-2629], диспергируют 25 в бутаноле-1, в полученную суспензию добавляют избыток этилендиамина и кипятят с обратным холодильником, получившийся осадок отфильтровывают. Высушенный функционализированный оксид графита диспергируют в этаноле. Затем к полученной суспензии, нагретой до температуры 45°C, по каплям добавляют спиртовой раствор хлорида палладия, необходимого для приготовления катализатора требуемого состава. 30 Восстановление палладия проводят боргидридом натрия в атмосфере водорода при температуре 45°C. Высушенный продукт можно использовать в качестве катализатора для гидрирования непредельных углеводородов и ароматических нитросоединений.

Ниже приведены примеры, иллюстрирующие способ получения этого катализатора с использованием оксида графита с элементным составом (вес.%): С 49.3, Н 2.4, О 45.1, 35 при соотношении углерода к кислороду (С/О), равном 1.45.

Пример 1. В двугорлую колбу помещают 0.5 г оксида графита, высушенного до постоянного веса в вакууме при 80°C, 50 мл бутанола-1 и диспергируют в ультразвуковой ванне до получения однородной суспензии. В полученную суспензию добавляют 10 мл этилендиамина и кипятят с обратным холодильником в течение 8 ч. Полученный осадок 40 отфильтровывают на стеклянном фильтре, трехкратно промывают спиртом и сушат под вакуумом при 80°C в течение 5 ч. Полученный продукт имеет следующий элементный состав (вес.%): С 75.88; Н 2.5; N 13.8; О 7.6; С/О=13.30.

Функционализированный оксид графита диспергируют в 40 мл этанола на ультразвуковой ванне до получения однородной суспензии. Для нанесения 5% палладия 45 полученную суспензию переносят в двугорлую колбу, снабженную капельной воронкой, медленно добавляют раствор хлорида палладия в этаноле, содержащий 25 мг PdCl₂, 10 мл этанола и 0.1 мл 6 моль/л HCl, и перемешивают на магнитной мешалке в течение 45 мин. Восстановление проводят в атмосфере водорода, для этого в стеклянный

термостатируемый при температуре 45°C реактор помещают 100 мг боргидрида натрия, полученную суспензию прекурсора катализатора перемешивают на магнитной мешалке с фторопластовым якорем в течение 30 мин. Полученный композит отфильтровывают на стеклянном фильтре, трехкратно промывают спиртом и бидистиллированной водой до исчезновения в фильтрате ионов хлора по реакции с 2-ным % раствором нитрата серебра, затем сушат под вакуумом при 80°C в течение 5 ч. Полученный продукт содержит 4.9 вес.% палладия.

Реакцию гидрирования циклогексена проводят следующим образом. В стеклянный термостатируемый реактор под слой растворителя (10 мл этанола) помещают навеску катализатора 30 мг. Затем проводят дополнительную активацию катализатора в атмосфере водорода в течение 10 мин при температуре 45°C. Далее в токе водорода вносят $1 \cdot 10^{-3}$ моль циклогексена и ведут гидрирование при $T=45^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 1$ атм. Скорость реакции измеряют волюмометрическим методом по поглощению водорода. После гидрирования катализатор отфильтровывают на бумажном фильтре FILTRAK №90 и промывают 90-160 мл дистиллированной воды и 20-40 мл этанола. Затем катализатор сушат в термостатируемом сушильном шкафу при температуре 45°C в течение 2 ч.

Пример 2. Катализатор, полученный по примеру 1, используют в нескольких циклах гидрирования. Для этого в стеклянный термостатируемый реактор под слой растворителя (10 мл этанола) вносят навеску катализатора 30 мг. Затем проводят дополнительную активацию катализатора в атмосфере водорода в течение 10 мин при температуре 45°C. Далее в атмосфере водорода вносят $1 \cdot 10^{-3}$ моль циклогексена и ведут гидрирование при $T=45^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 1$ атм. После окончания реакции вносят следующую порцию субстрата ($1 \cdot 10^{-3}$ моль циклогексена) без отделения продукта реакции и катализатора. Скорость реакции измеряют волюмометрическим методом по поглощению водорода. После гидрирования катализатор отфильтровывают на бумажном фильтре FILTRAK №90 и промывают 90-160 мл дистиллированной воды и 20-40 мл этанола. Затем катализатор сушат в термостатируемом сушильном шкафу при температуре 45°C в течение 2 ч. Аналогично проводят третий, четвертый и пятый циклы гидрирования.

Пример 3. Катализатор, полученный по примеру 1, используют для гидрирования нитробензола. Для этого в стеклянный термостатируемый реактор под слой растворителя (10 мл этанола) помещают навеску катализатора 30 мг. Затем проводят дополнительную активацию катализатора в атмосфере водорода в течение 10 мин при температуре 45°C. Далее в атмосфере водорода вносят $1 \cdot 10^{-3}$ моль нитробензола и ведут гидрирование при $T=45^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 1$ атм. Скорость реакции измеряют волюмометрическим методом по поглощению водорода. После гидрирования катализатор отфильтровывают на бумажном фильтре FILTRAK №90 и промывают 90-160 мл дистиллированной воды и 20-40 мл этанола. Затем катализатор сушат в термостатируемом сушильном шкафу при температуре 45°C в течение 2 ч. Аналогично проводят второй, третий, четвертый и пятый циклы гидрирования.

По результатам сканирующей электронной микроскопии определено, что полученный катализатор представляет собой чешуйки, включающие от одного до трех слоев функционализированного оксида графита, размер которых изменяется в пределах от 2 до 10 мкм, с нанесенными нанокластерами палладия размером 1-2 нм. Также определено, что после проведения от 1 до 5 циклов гидрирования размеры кластеров палладия не изменяются. Таким образом, новый катализатор стабилен и пригоден к многократному использованию без необходимости регенерации.

Это подтверждается также элементным анализом. Так, катализатор после первого цикла гидрирования циклогексена и нитробензола содержит 4.8 вес.% палладия, который не изменяется при проведении многократных циклов гидрирования.

5 Заявляемый катализатор проявил высокую каталитическую активность в реакциях гидрирования различных органических соединений. В случае гидрирования $1 \cdot 10^{-3}$ моль нитробензола скорость поглощения водорода составляет 4.3 мл/мин. Анализ продуктов реакции показал высокий выход анилина (98%). При исследовании стабильности катализатора выход анилина так же высок (98-99%), при этом сохраняется и средняя
10 скорость реакции. В случае гидрирования кратной связи в циклогексене скорость реакции составляет около 2.8 мл/мин. При изучении стабильности катализатора в этой реакции установлено, что во время проведения первого цикла гидрирования происходит «разработка» катализатора, далее скорость остается постоянной, наличие циклогексана не влияет на активность катализатора в этих условиях. Выход циклогексана составил 98%.

15 Таким образом, новый палладийсодержащий катализатор гидрирования, содержащий 4.8-5 вес.% палладия, нанесенный на оксид графита, функционализированный в отличие от способа-прототипа доступным промышленным этилендиамином. Предложенный катализатор проявляет высокую каталитическую активность в реакциях гидрирования различных органических соединений.

20

Формула изобретения

1. Палладийсодержащий катализатор гидрирования, содержащий 4.8-5 вес.% нанокластеров палладия, нанесенных на углеродные наночастицы, отличающийся тем, что в качестве носителя используется функционализированный этилендиамином оксид
25 графита.

2. Способ получения палладийсодержащего катализатора гидрирования, включающий нанесение раствора хлорида палладия в этиловом спирте на носитель - функционализированный оксид графита, отличающийся тем, что бутанольную суспензию оксида графита кипятят в присутствии избытка этилендиамина с последующим
30 восстановлением до нольвалентного палладия боргидридом натрия в атмосфере водорода.

35

40

45