

Mágnesesen szeparálható maghemit hordozós palládium katalizátor fejlesztése TDA szintézishez

Hajdu Viktória^{1,*}, Varga Miklós¹, Muránszky Gábor¹ és Vanyorek László¹

¹Kémiai Intézeti Tanszék, Miskolci Egyetem, Miskolc, Magyarország

*Kapcsolattartó szerző: hajdu.vikii@gmail.com

Absztrakt

Maghemit hordozós palládium-platina katalizátort állítottunk elő, amelyet dinitro-toluol hidrogénezésében teszteltünk. A maghemit nanorészecskéket szonokémiai és égetéses módszer kombinációjával szintetizáltuk. A vas(III)-citrátot nagy intenzitású ultrahangos kavitációval kezeltük polietilén-glikolban és ezt elégettük. A mágneses nanorészecskék felületére palládiumot és platinát vittünk fel. Palládium-nitrátot és dihidrogén-hexakloro-platinátot oldottunk fel vízben, amelyhez hozzáadtuk a maghemit nanorészecskéket. A diszperziót Hielscher ultrahangos homogenizátorral kezeltük, és közben hidrazin-hidrát redukálószerrel adtuk hozzá. A redukálószer hatására kialakuló nemesfém nanorészecskék hatékonyan kötődnek meg a maghemit hordozón. Az elkészült katalizátort eltávolítottuk a diszperzióból majd etanolos mosást követően szárítottuk. Az általunk bemutatott katalizátorkészítési eljárás, egyszerű és gyors, nem szükséges hidrogénben végzett utólagos aktiválás, ez a lépés elhagyható, mivel a nemesfémek elemi állapotban megtalálhatók a hordozón. Az elkészített maghemit hordozós Pd-Pt katalizátort sikeresen alkalmaztuk toluilén-diamin szintézisére négy különböző hőmérsékleten (283 K, 293 K, 303 K és 313 K) és állandó nyomáson (20 bar). A konverzió minden esetben teljes volt. A TDA hozam 333 K hőmérsékleten 88,5 %-os volt. A létrehozott Pd-Pt/maghemit katalizátor alkalmas DNT katalitikus hidrogénezésére és a hordozó mágneses tulajdonságának köszönhetően mágneses tér segítségével könnyedén elválasztható a reakcióelegytől.

Kulcsszavak: maghemit; mágneses katalizátor; toluilén-diamin; hidrogénezés

1. Bevezetés

A 2,4-dinitrotoluol (DNT) hidrogénezése a vegyipar egyik fontos kémiai reakciója. A folyamat során toluilén-diamin (TDA) képződik, melyből évente több mint 1 millió tonnát termelnek világszerte. A TDA nagy jelentőségű ipari alapanyag, a toluol-diizocianát (TDI) előállításának közbenső terméke, amely vegyület főleg a rugalmas

poliuretánhabok és elasztomerek gyártására használatos [1].

A DNT katalitikus hidrogénezése során katalizátorként leggyakrabban szén, szilícium-dioxid vagy alumínium-oxid hordozóra felvitt átmenetifémeket (Pd, Pt, Ni, stb.) vagy átmenetifém-oxidokat szokás alkalmazni [2–9]. A katalizátorokkal szemben fontos elvárás a nagy katalitikus aktivitás mellett a könnyű kezelhetőség és a

visszanyerhetőség. Azonban a por formájú katalizátorokat nehezen lehet elválasztani a reakcióközegtől, ezt megnehezíti a kis részecskeméretük, másrészt a felületük polaritása befolyásolja a diszperziós stabilitást. Erre a problémára lehet megoldás a mágneses nanorészecskék katalizátorként történő alkalmazása, mivel a kisméretű, mozgékony részecskék mágneses erőter hatására könnyen mozgathatók és izolálhatóak. Ez jelentősen megkönnyíti a katalizátor visszanyerését [10] és újbóli feldolgozhatóságát, elkerülve így a hagyományos szűrés [11] és centrifugálási [12] módszerekkel járó katalizátor veszteséget [13]. A mágneses nanorészecskék többször is felhasználhatók [14–16]. A mágneses nano-katalizátorok alkalmazása egyre fontosabbá válik, különösen a heterogén katalízisben [17]. A maghemitet széles körben használják ezekben a folyamatokban. Viszonylag olcsó, külső mágneses tér segítségével pedig könnyen elválasztható, továbbá újra feldolgozható [18][19].

Munkánk során egyszerűsített redukciós lépést alkalmaztunk a katalizátor előállításánál. A folyadékban (vizes PEG-ben oldott vas(III)-citrát) végzett ultrahangos kezelés nagy energiája akusztikus kavitációt generál, amelynek során az elegyben néhány mikrométer átmérőjű gőzbuborékok képződnek. Ezek a buborékok pulzáló növekedést végeznek egészen addig, amíg elérik azt a térfogatot, amelyen már nem képes több energiát elnyelni. Ennek eredményeképp a buborék összeroskad, ezzel „megszakítva” a szilárd részecskéket. A felszabaduló energia hatására a poliolos közegben fém-oxid, valamint fém-hidroxid részecskék keletkeznek. A PEG elégetését, továbbá a vas-hidroxid nanorészecskék dehidratációját követően mágneses tulajdonságú nanopor, maghemit marad vissza. A módszer segítségével előállított maghemit hordozóra palládiumot és platinát

vittünk fel, majd az így kapott katalizátort dinitrotoluol hidrogénezésében teszteltük.

2. Kísérleti rész

2.1. Felhasznált anyagok

- Vas(III)-citrát hidrát ($\text{FeC}_6\text{H}_5\text{O}_7 \times \text{H}_2\text{O}$), *Sigma Aldrich*
- Polietilén-glikol (PEG400), *Sigma-Aldrich*
- Palládium-nitrát ($\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$), *Merck*
- Dihidrogén-hexakloro-platinát (H_2PtCl_6), *Reanal*
- Hidrazin-hidrát (N_2H_4), *Sigma-Aldrich*
- Patosolv (kb. 90% etanol, kb. 10% metanol, <1% i-propanol), *Molar Chemicals*
- 2,4-dinitrotoluol ($\text{C}_{17}\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_4$), *Sigma-Aldrich*
- Metanol technikai (CH_3OH), *VWR*
- Hidrogén 4.5, *Linde*

2.2. A katalizátor előállítása

A maghemit nanorészecskéket szonokémiai eljárás és égetéses módszer kombinációjával szintetizáltuk. Először 3,5 g vas(III)-citrátot 20 g polietilén-glikolban (PEG400) diszpergáltunk Hielscher (UIP1000Hdt) ultrahangos homogenizátor segítségével 5 percig (20 kHz, 78 W). Ezután a vas prekuzort tartalmazó diszperziót két órán keresztül 500 °C-on égetőkemencében égettük.

A következő lépésben a mágneses nanorészecskék felületére palládiumot és platinát vittünk fel. Feloldottunk 0,20 g palládium-nitrátot (4 g/l) és 0,03 g dihidrogén-hexakloro-platinátot (0,6 g/l) 50 ml vízben, amelyhez 2,00 g maghemitet adtunk. A diszperziót nagy hatékonyságú ultrahangos homogenizátorral kezeltük 2 percig, majd hozzáadtunk 1 ml hidrazint. Ezután a katalizátort Nd-mágnessel eltávolítottuk a diszperzióból, Patosolv segítségével mostuk és egy éjszakán át 105 °C-on szárítottuk. A katalizátor aktív formában van, mivel a palládium- és platina-

ionok a hidrazin által elemi részecskékké redukálódtak. Ennek köszönhetően a katalizátornak nincs szüksége más utókezelésre, nem kell hidrogén atmoszférában redukálni, ezért a katalizátor előállítási eljárása egyszerűsödik.

2.3. Alkalmazott vizsgálati módszerek

Az előállított mágneses mintát nagyfelbontású transzmissziós elektronmikroszkóppal (HRTEM, FEI Technai G2 elektronmikroszkóp, 200 kV) vizsgáltuk, illetve jellemeztük a nanorészecskék morfológiáját. A mintákat úgy készítettük elő a vizsgálatra, hogy a nanorészecskék vizes szuszpenzióját rézrácsra (grid) csepegtettük (Ted Pella Inc.).

Röntgendiffrakciós (XRD) méréseket használtunk a kristályos fázisok azonosítására és mennyiségi meghatározására. Az XRD mérések elvégzéséhez Bruker D8 Advance diffraktométert (Cu-K α forrás, 40 kV és 40 mA) alkalmaztunk.

A mágneses nanorészecskék felületén kialakított funkciós csoportokat Fourier transzformációs infravörös spektroszkóppal (FTIR) tanulmányoztuk. A mintaelőkészítés során KBr pasztillázást alkalmaztunk, (2 mg maghemitet mértünk 250 mg káliumbromidhoz). A mérésekhez Bruker Vertex 70 spektrométert használtunk. A spektrumokat transzmissziós üzemmódban, 600-4000 cm⁻¹ hullámszám tartományban vettük fel, 4 cm⁻¹ felbontás mellett, 16 s⁻¹ pásztázási sebességgel.

A palládium és platina tartalmat Varian 720 ES induktív csatolású plazma optikai emissziós spektrométerrel (ICP-OES) határoztuk meg, Merck Certipur IV többelemes ICP standard alkalmazásával.

A hidrogénezési tesztek során vételezett minták kvantitatív elemzését Agilent 7890A gázkromatográfval végeztük, Agilent 5975C tömegszelektív detektorral összekapcsolva. A mérések során egy Restek Rxi-1MS oszlopot használtunk (30 m x 0,25 mm x 0,25 μ m). Három analitikai standardot, a 2,4-toluilén-

diamint, a 2,4-dinitrotoluolt és a 2-metil-5-nitroanilint használtuk a minták elemzéséhez.

2.4. Katalitikus tesztek

A dinitrotoluol hidrogénezését metanolos oldatban ($c = 0,05 \text{ mol/dm}^3$) végeztük négy különböző hőmérsékleten (283 K, 293 K, 303 K és 323 K) és 20 bar hidrogénnyomás alkalmazásával. A reakciót egy Büchi Pikokláv típusú reaktorban hajtottuk végre folyamatos kevertetéssel (1000 fordulat/perc). Mintavételre 5, 10, 15, 20, 30, 40, 60, 80, 120, 180 és 240 perc múlva került sor. Egy méréshez 0,05 g katalizátort használtunk. A minták összetételét gázkromatográfia segítségével határoztuk meg.

A katalizátorok hatékonyságát a DNT konverziójának (X%) kiszámításával jellemeztük a következő egyenlet alapján:

$$X \% = \frac{n_{\text{leagált } n_{DNT}}}{n_{\text{kezdeti } n_{DNT}}} \cdot 100 \quad (1)$$

A katalizátorok TDA-hozamát (Y%) az alábbiak szerint számítottuk:

$$Y \% = \frac{n_{\text{képződött TDA}}}{n_{\text{elméleti TDA}}} \cdot 100 \quad (2)$$

ahol a n_{TDA} és az n_{DNT} a vegyületek moláris mennyiségei.

A DNT hidrogénezése elsőrendű reakciónak tekinthető. Így a (k) reakciósebességi állandó különböző hőmérsékleteken kiszámítható nemlineáris regresszió alkalmazásával, a következő egyenlet szerint:

$$c = c_0 \cdot \exp(-k \cdot t) \quad (3)$$

ahol c_0 és c (mol/dm³) a dinitrotoluol kezdeti és a t időpontban mért koncentrációja.

3. Eredmények

3.1 A Pd-Pt/maghemit katalizátor jellemzése

A katalizátor palládium és platina mennyiségét ICP-OES-vel mértük. A Pd-Pt maghemit katalizátor 3,53 tömeg% palládiumot és 0,74 tömeg% platínát tartalmaz.

HRTEM képeket készítettünk a katalizátorról a részecskék morfológiájának tanulmányozására (1. A és B ábra). A felvételeken jól láthatóan aggregátumok nem képződtek, valamint 20 nm-es közelítésben megfigyelhető a részecskéket körülvevő szénréteg.

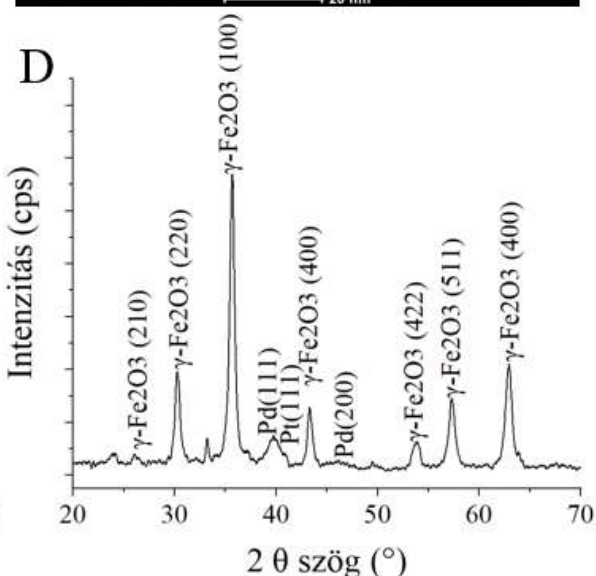
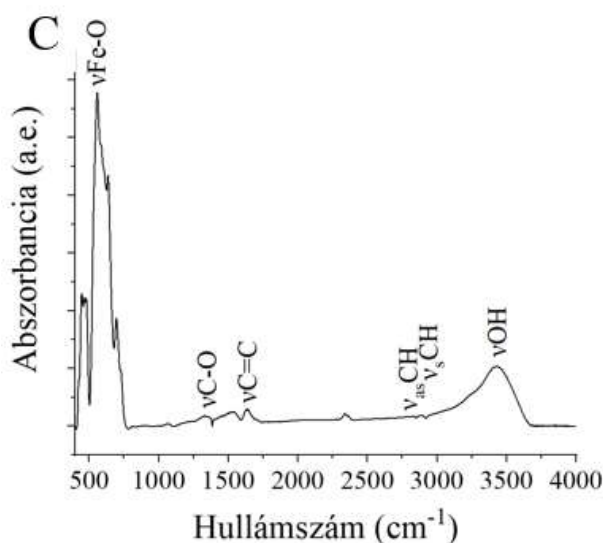
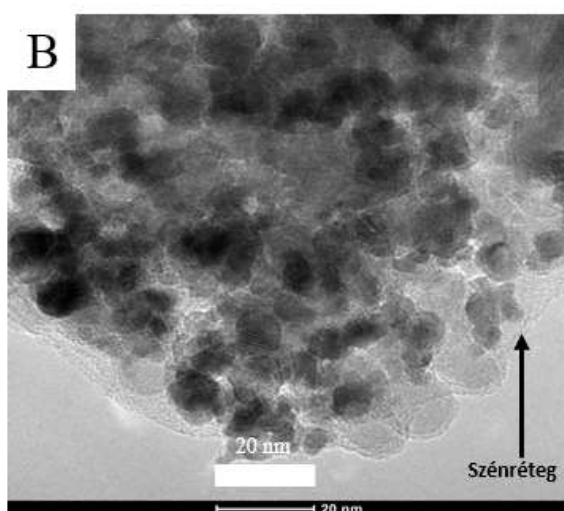
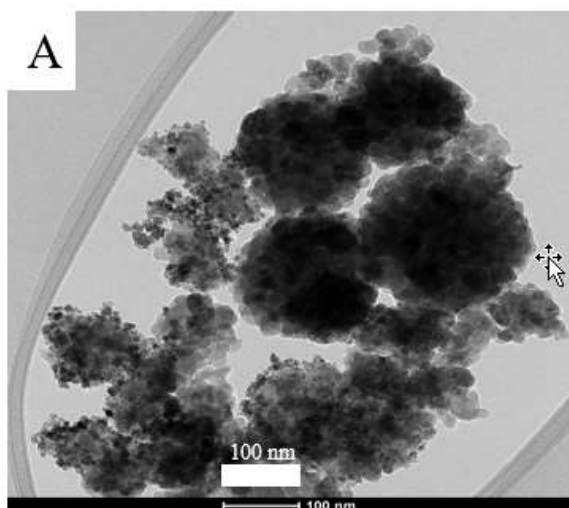
XRD mérésekkel igazoltuk a palládium- és platina-ionok redukcióját elemi Pd-ra és Pt-ra. A Pd-Pt/maghemit katalizátor röntgendiffraktogramján (1. D ábra) a Pd (111) és a Pd (200) kristálysíkjai $39,8^\circ$ és $46,2^\circ$ 2θ szögnél jelenik meg, míg a Pt (111) síkja $40,8^\circ$ 2θ szögnél. A röntgendiffrakciós felvételen változó intenzitással jelennek meg reflexiók $24,1^\circ$, $30,3^\circ$, $35,6^\circ$, $43,3^\circ$, $53,9^\circ$, $57,3^\circ$, $62,9^\circ$, valamint $61,83^\circ$ 2θ szögeknél, amelyek a maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (210), (220),

(100), (400), (422), (511) és (400) Miller-indexű kristálysíkjainak reflexiói.

1. ábra : A Pd-Pt/maghemit katalizátor TEM képei (A)(B), FTIR spektruma (C) és XRD eredménye (D)

A FTIR eredményei alapján megállapítottuk, hogy a maghemit nanopor szenest is tartalmaz.

A spektrumon megfigyelhető (1. C ábra) C=C kötések 1632 cm^{-1} hullámszámnál mutatnak elnyelést, melyek megjelenése azzal magyarázható, hogy a diszperziós közegként alkalmazott polietilén-glikol elégetése nem volt teljes, annak bomlásából kis mennyiségű szén maradt vissza a mintában. A 2916 és 2854 cm^{-1} hullámszámokhoz tartozó adszorpciós sáv a CH_2 csoport C-H kötéseinek szimmetrikus és aszimmetrikus rezgései. A hidroxil csoport



vegyértékrezgése (νOH) 3426 cm⁻¹-nél jelenik meg a színeképen.

3.2 A katalízis eredményei

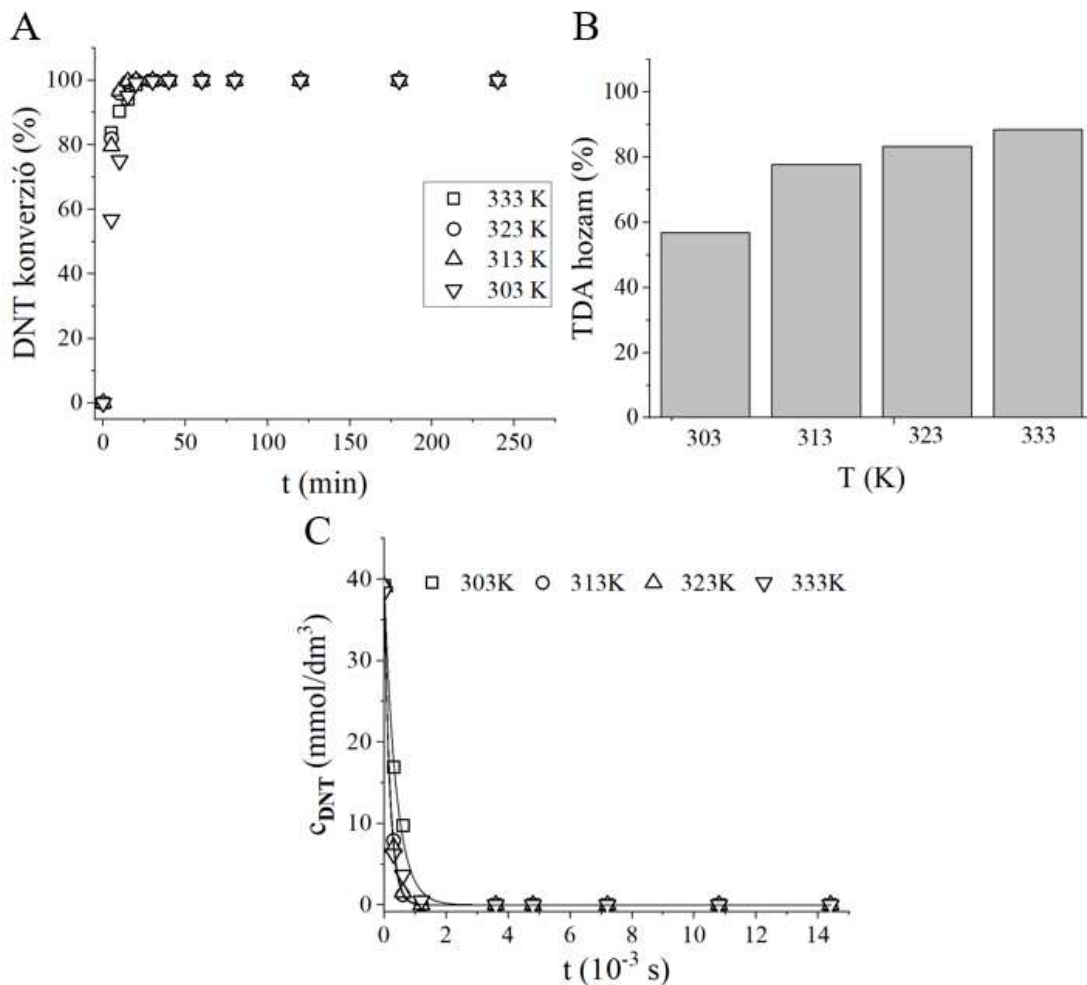
Az elkészített mágneses Pd-Pt katalizátort 2,4-dinitrotoluol hidrogénezésében teszteltük. A reakció rendkívül gyorsnak mondható, mivel teljes konverziót sikerült elérni 40 perc alatt mind a négy hőmérsékleten (2. A ábra).

1. táblázat: A Pd-Pt/maghemit katalizátor reakciósebességi együtthatói 303, 313, 323 és 333 K hőmérsékleten

A Pd-Pt-maghemit katalizátor a maximális TDA hozamot (88,5 %) 333 K hőmérséklet és 20 bar hidrogénnyomás mellett érte el (2. B ábra).

Az elért TDA hozam a hőmérséklet emelkedésével szignifikánsan változott, a 30 K hőmérséklet különbség ~30 %-kal javította a TDA hozamát.

A DNT koncentrációkat a reakcióidő függvényében ábrázoltuk, 303 K, 313 K, 323 K



2. ábra A DNT konverziója a hidrogénezés idejéhez viszonyítva (A), a TDA hozama különböző hőmérsékleteken (B) és a DNT koncentrációja a reakcióidő függvényében különböző hőmérsékleteken (C)

és 333 K reakcióhőmérsékleten, melyek a 2. C ábrán láthatók. A reakciósebességi együtthatókat (k) a 3. egyenlet alapján számoltuk, melynek eredményei az 1. táblázatban láthatóak.

4. Összefoglalás

A munkánk során sikeresen szintetizáltunk maghemit katalizátorhordozót szonokémiai és égetéses módszer kombinációjával. A katalizátor aktív formában van a Pd-Pt/maghemit előállítás után, mivel a hidrazin, mint redukálószer hatására a palládium- és platinaionok elemi (Pd⁰) és (Pt⁰) részecskékké redukálódtak. Az előállított katalizátor nem igényel további utókezelést, nem szükséges hidrogénatmoszférában redukálni, így a katalizátor előállítási módja egyszerűsödik. Az égetéses módszernek köszönhetően infravörös spektroszkópiával a spektrumon szén is detektáltunk, aminek megjelenése azzal magyarázható, hogy a polietilén-glikol elégetése nem volt teljes. A szintetizált mágneses katalizátort hatékonyan alkalmaztuk dinitrotoluol hidrogénezésében 303, 313, 323 és 333 K hőmérsékleten, és a konverzió minden esetben 40 perc után teljes volt. A TDA hozam 333 K hőmérsékleten 88,5 %-os volt. Az eredmények alapján kijelenthető, hogy a Pd-Pt/maghemit katalizátor alkalmas DNT katalitikus hidrogénezésére és a hordozó mágneses tulajdonságának köszönhetően mágneses tér segítségével könnyen elválasztható a reakcióközegtől.

Köszönetnyilvánítás

A cikkben ismertetett kutató munka az EFOP-3.6.1-16-2016-00011 jelű „Fiatallodó és Megújuló Egyetem – Innovatív Tudásváros – a Miskolci Egyetem intelligens szakosodást szolgáló intézményi fejlesztése” projekt részeként – a Széchenyi 2020 keretében – az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg.

Hivatkozások

- [1] Zhao, X.; N. Wang; Y. Geng; H. An; Y. Wang. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, *50*, 13636.
- [2] Molga, E. J.; K. R. Westerterp. *Chem. Eng. Sci.* **1992**, *47*, 1733.

- [3] Rajashekhar, M. V.; D. D. Nikalje; R. Jaganathan; R. V. Chaudhari. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, *36*, 592.
- [4] Pinna, F.; M. Selva; M. Signoretto; G. Strukul; F. Boccuzzi; A. Benedetti; P. Canton; G. Fagherazzi. *J. Catal.* **1994**, *150*, 356.
- [5] Benedetti, A.; G. Fagherazzi; F. Pinna; G. Rampazzo; M. Selva; G. Strukul. *Catal. Letters* **1991**, *10*, 215.
- [6] Turáková, M.; T. Salmi; K. Eränen; J. Wärnå; D. Y. Murzin; M. Králik. *Appl. Catal. A Gen.* **2015**, *499*, 66.
- [7] Neri, G.; M. G. Musolino; C. Milone; A. M. Visco; A. Di Mario. *J. Mol. Catal. A Chem.* **1995**, *95*, 235.
- [8] Neri, G.; M. G. Musolino; C. Milone; D. Pietropaolo; S. Galvagno. *Appl. Catal. A Gen.* **2001**, *208*, 307.
- [9] Ren, X.; J. Li; S. Wang; D. Zhang; Y. Wang. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2020**, *95*, 1675.
- [10] Baig, R. B. N.; R. S. Varma. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 752.
- [11] Zhong, Z.; W. Li; W. Xing; N. Xu. *Sep. Purif. Technol.* **2011**, *76*, 223.
- [12] Nasrollahzadeh, M.; M. Atarod; B. Jaleh; M. Gandomirouzbahani. *Ceram. Int.* **2016**, *42*, 8587.
- [13] Abu-Dief, A. M.; S. M. Abdel-Fatah. *Beni-Suef Univ. J. Basic Appl. Sci.* **2018**, *7*, 55.
- [14] El-Remaily, M. A. E. A. A.; A. M. Abu-Dief. *Tetrahedron* **2015**, *71*, 2579.
- [15] Abu-Dief, A. M.; I. F. Nassar; W. H. Elsayed. *Appl. Organomet. Chem.* **2016**, *30*, 917.
- [16] Marzouk, A. A.; A. M. Abu-Dief; A. A. Abdelhamid. *Appl. Organomet. Chem.* **2018**, *32*, 3794.
- [17] Perera, A. S. In *RSC Smart Materials*, Royal Society of Chemistry, **2017**, 119.

- [18] Gawande, M. B.; A. K. Rathi; J. Tucek; K. Safarova; N. Bundaleski; O. M. N. D. Teodoro; L. Kvitek; R. S. Varma; R. Zboril. *Green Chem.* **2014**, *16*, 4137.
- [19] Gawande, M. B.; R. Luque; R. Zboril. *ChemCatChem* **2014**, *6*, 3312.