

Kurzmittteilung

Hydrierung von *p*-Nitrophenol zu *p*-Aminophenol als Testreaktion für die katalytische Aktivität von Pt-Trägerkatalysatoren

Michael Goepel¹, Majd Al-Naji¹, Patrick With¹, Gerald Wagner², Oliver Oeckler², Dirk Enke¹ und Roger Gläser^{1,*}

DOI: 10.1002/cite.201300075



Supporting Information
available online

Herrn Prof. Dr. Jörg Kärger zum 70. Geburtstag gewidmet

Die Hydrierung von *p*-Nitrophenol (PNP) zu *p*-Aminophenol (PAP) mit NaBH₄ als Reduktionsmittel wurde als Testreaktion für die Bestimmung der katalytischen Aktivität von Platin-Trägerkatalysatoren untersucht. Als Maß für die Aktivität dient die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit, die in weniger als 10 Minuten mittels Online-UV-vis-Spektroskopie bei Raumtemperatur und Umgebungsdruck in Wasser als Lösungsmittel zugänglich ist. Für drei Pt-Katalysatoren mit porösem SiO₂, porösem Glas bzw. Al₂O₃ als Träger wurden deutliche Aktivitätsunterschiede beobachtet. Allerdings müssen vor allem bei sehr aktiven Katalysatoren mögliche Limitierungen der Umsetzung durch externe und interne Stofftransportvorgänge berücksichtigt werden.

Schlagwörter: *p*-Aminophenol, Hydrierung, Katalytische Aktivität, *p*-Nitrophenol, Pt-Katalysator, Stofftransport

Eingegangen: 09. Mai 2013; *revidiert:* 21. Juli 2013; *akzeptiert:* 09. August 2013

Hydrogenation of *p*-Nitrophenol to *p*-Aminophenol as a Test Reaction for the Catalytic Activity of Supported Pt Catalysts

The hydrogenation of *p*-nitrophenol (PNP) to *p*-aminophenol (PAP) using NaBH₄ as a reducing agent was studied as a test reaction for determining the catalytic activity of supported Pt catalysts. The initial reaction rate, which is accessible within less than 10 minutes via online UV-vis spectroscopy at room temperature, ambient pressure and in water as a solvent, was used as measure for the catalytic activity. For three Pt catalysts supported on porous SiO₂, porous glass and Al₂O₃, respectively, significant differences in the catalytic activity were observed. However, especially in case of very active catalysts, limitations of the reaction by internal or external mass transfer have to be considered.

Keywords: *p*-Aminophenol, Catalytic activity, Hydrogenation, Mass transport, *p*-Nitrophenol, Pt catalyst

1 Problemstellung

Hydrierungen spielen eine bedeutende Rolle in der heterogen katalysierten Synthese von Fein- und Bulkchemikalien [1, 2]. Zahlreiche Untersuchungen widmen sich daher der Herstellung und Optimierung von Katalysatoren für diese

Umsetzungen. Häufig ist die experimentelle Bestimmung der katalytischen Aktivität von festen Hydrierkatalysatoren mit hohen Drücken und Temperaturen sowie dem Einsatz von organischen Lösungsmitteln und langen Reaktionsdauern verbunden [3]. Um besonders die Aktivität von Edelmetall-Trägerkatalysatoren für Hydrierreaktionen zu untersu-

¹Michael Goepel, Majd Al-Naji, Patrick With, Prof. Dr. Dirk Enke, Prof. Dr. Roger Gläser (roger.glaeser@uni-leipzig.de), Universität Leipzig, Institut für Technische Chemie, Linnéstraße 3, 04103 Leip-

zig, Deutschland; ²Dr. Gerald Wagner, Prof. Dr. Oliver Oeckler, Universität Leipzig, Institut für Mineralogie, Kristallographie und Materialwissenschaft, Scharnhorststraße 20, 04275 Leipzig, Deutschland.

chen, ist eine bei niedrigen Drücken und Temperaturen in kurzer Zeit und mit geringem experimentellem Aufwand durchführbare Testreaktion von Interesse.

Hierzu bietet sich die Hydrierung von *p*-Nitrophenol (PNP) zu *p*-Aminophenol (PAP) mit NaBH₄ als Reduktionsmittel an, die bereits erfolgreich für die katalytische Testung von Metallnanopartikeln in flüssiger Reaktionsphase genutzt wurde [4, 5]. Diese Reaktion kann bei niedriger Reaktionstemperatur (295 K), bei Umgebungsdruck und mit Wasser als Lösungsmittel durchgeführt werden. Sie benötigt nur kurze Reaktionszeiten (< 1 h) und der Fortschritt der Reaktion kann direkt mittels UV-vis-Spektroskopie verfolgt werden [5]. Bislang wurden nur wenige Studien zur Nutzung der Hydrierung von PNP zu PAP für die Aktivitätstestung von Metall-Trägerkatalysatoren durchgeführt. So verwendeten Vaidya et al. [6] Wasserstoff als Reduktionsmittel bei erhöhtem Druck (15–68 MPa). Morère et al. [7] untersuchten die Hydrierung von PNP zu PAP mit NaBH₄ an Palladium auf dem mesoporösen Silicat SBA-15 in Wasser als Lösungsmittel sowie bei Umgebungsdruck und Raumtemperatur. Allerdings wurde nur ein Katalysator untersucht und keine Aussagen zu den bei Hydrierreaktionen häufig vorliegenden Stofftransportlimitierungen gemacht.

Ziel dieser Studie war es daher, die katalytische Hydrierung von PNP zu PAP mit NaBH₄ als Testreaktion für die Bestimmung der katalytischen Aktivität von verschiedenen Pt-Trägerkatalysatoren zu untersuchen. Insbesondere sollte geprüft werden, ob und ggf. welchen Stofftransportlimitierungen diese Umsetzung unterliegt.

2 Experimentelles

2.1 Synthese und Charakterisierung der Katalysatoren

Die in dieser Arbeit verwendeten Pt-Trägerkatalysatoren wurden mittels elektrostatischer Adsorption (EA) hergestellt [8]. Hierzu wurden jeweils 10 g Trägermaterial (Silicagel grade 62, Aldrich, SiO₂, und poröses Glas, hergestellt mittels Vycor Prozess [9], CPG) in 50 mL deionisiertem Wasser suspendiert. Die Suspension wurde mittels einer 1 M wässriger Ammoniaklösung auf einem pH-Wert von 10 gehalten und 2 h lang gerührt. Danach wurde eine wässrige Lösung von 0,1 M Pt(NH₃)₄Cl₂ · 2H₂O (3,52 g Pt(NH₃)₄Cl₂ · 2H₂O

(99,0 Ma.-%, ABCR) gelöst in 100 mL deionisiertem Wasser) tropfenweise zugegeben. Nach weiterem Rühren für 1 h wurde der Feststoff durch Filtration abgetrennt und dreimal mit je 20 mL deionisiertem Wasser gewaschen. Schließlich wurde der Katalysator über Nacht bei 353 K an Luft getrocknet und bei 623 K für 4 h in einem wasserstoffhaltigen Gasstrom (10 mL min⁻¹, 20 Vol.-% H₂ in N₂) reduziert. Die so erhaltenen Katalysatoren werden als 2,2 Pt/SiO₂ bzw. 2,4 Pt/CPG bezeichnet. Zum Vergleich wurde ein kommerziell erhältlicher Pt-Katalysator (5 Ma.-% Pt auf Al₂O₃ (Escat 2941), ABCR Chemicals, Bezeichnung 3,9 Pt/Al₂O₃) verwendet. Für die Untersuchung des internen Stofftransports wurden die Katalysatoren 3,9 Pt/Al₂O₃ und 2,2 Pt/SiO₂ durch Sieben in Kornfraktionen von 36–50 μm, 50–71 μm, 71–100 μm und 100–200 μm aufgetrennt. Die Ergebnisse der Katalysatorcharakterisierung mittels N₂-Sorption bei 77 K (Micromeritics, ASAP 2010; s.a. Supporting Information) bzw. Elementaranalyse mittels optischer Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES, nach Auflösen der Probe in wässriger HNO₃/HF-Lösung) sind in Tab. 1 zusammengefasst. Zudem wurden raster-(CamScan CS44, E-O-GmbH) und transmissionselektronenmikroskopische (CM-200, Philips, Beschleunigungsspannung 200 kV) Aufnahmen der Katalysatoren angefertigt. Dazu wurden Katalysatorproben in Epoxidharz eingebettet, dünne Scheiben herausgesägt und mittels eines Argonionenstrahls großflächig auf eine durchstrahlbare Dicke abgedünnt. EDX-Analysen wurden mit einem Detektor der Fa. EDAX durchgeführt.

2.2 Durchführung der katalytischen Experimente

Die katalytische Hydrierung von PNP zu PAP wurde im Satzbetrieb in einem Becherglas (V = 150 mL) bei 295 K, 1300 min⁻¹ Rührgeschwindigkeit und Umgebungsdruck durchgeführt. Der Reaktionsaufbau ist in Abb. 1 gezeigt. 50 mL einer wässrigen Reaktionslösung mit den Anfangskonzentrationen von 0,18 mmol L⁻¹ für PNP und 0,60 mmol L⁻¹ für NaBH₄ wurde vorgelegt und die Reaktion durch Zugabe von 150 mg des frisch reduzierten Katalysators gestartet. Die Konzentrationsänderung von PNP (bzw. des unter Reaktionsbedingungen aus PNP gebildeten *p*-Nitrophenolat-Anions) wurde mittels Online-UV-vis-Spektroskopie (AvaSpec-3648, optische Pfadlänge: 5 mm) bei

Tabelle 1. Ergebnisse der Stickstoffsorption bei 77 K (spezifische Oberfläche A_{BET} , spezifisches Porenvolumen V_{BJH} und mittlerer Porendurchmesser d_{BJH}), Platingehalt (ICP-OES) sowie Anfangsreaktionsgeschwindigkeit für die Reduktion von PNP mit NaBH₄ zu PAP ($T = 295 \text{ K}$, $m(\text{Katalysator}) = 150 \text{ mg}$, $c(\text{PNP}) = 0,18 \text{ mmol L}^{-1}$, $c(\text{NaBH}_4) = 0,60 \text{ mmol L}^{-1}$, 1300 min^{-1}).

Katalysator	$A_{\text{BET}} [\text{m}^2 \text{g}^{-1}]$	$V_{\text{BJH}} [\text{cm}^3 \text{g}^{-1}]$	$d_{\text{BJH}} [\text{nm}]$	Pt-Gehalt [Ma.-%]	$r_0 [\text{mmol L}^{-1} \text{min}^{-1}]$
3,9 Pt/Al ₂ O ₃	110	0,22	6,8	3,9	0,045
2,2 Pt/SiO ₂	303	1,10	10,9	2,2	0,081
2,4 Pt/CPG	119	0,38	9,0	2,4	0,012

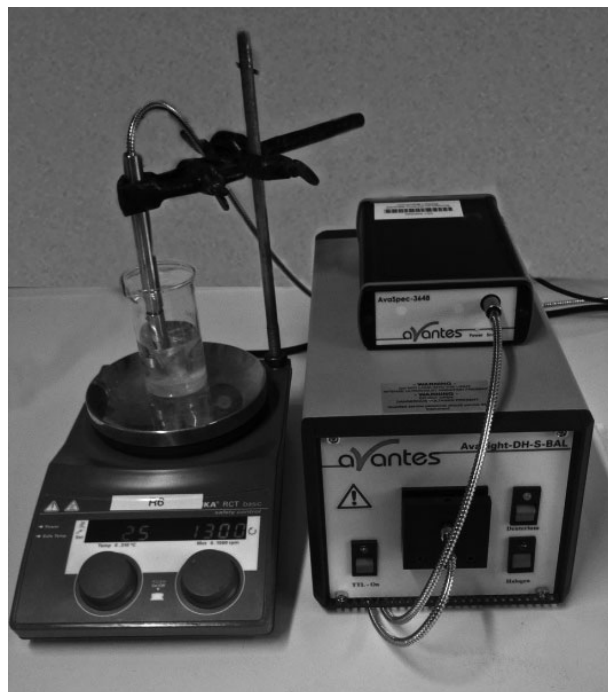


Abbildung 1. Reaktionsaufbau für die Reduktion von PNP mit NaBH_4 zu PAP mit Online-UV-vis-Spektrometer.

einer Wellenlänge von 400 nm verfolgt (Abb. 2). Durch Differenzbildung zur Absorbanz bei einer Wellenlänge von 565 nm, die von keinem der Reaktanten absorbiert wird, wurde die Konzentration von PNP berechnet. Die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit r_0 wurde aus der linearen Abnahme der PNP-Konzentration nach Zugabe des Katalysators ermittelt. Die bestimmten Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten sind innerhalb einer Standardabweichung von $< 5\%$ reproduzierbar.

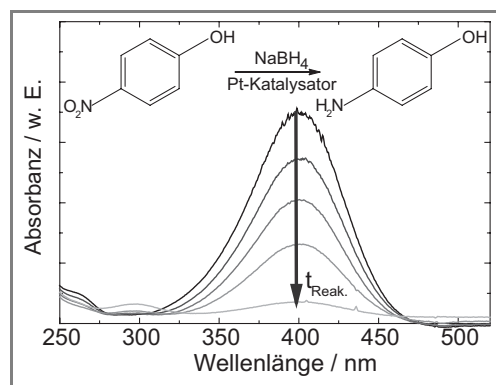


Abbildung 2. UV-vis-Spektren bei zunehmendem Reaktionsfortschritt der Hydrierung von PNP mit NaBH_4 zu PAP.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Katalytische Testung

Die Zeitabhängigkeit der Konzentration von PNP während der Reduktion mit NaBH_4 zu PAP an drei verschiedenen Pt-Trägerkatalysatoren ist in Abb. 3 dargestellt. Nach Zugabe des Katalysators nimmt die PNP-Konzentration nahezu linear mit der Zeit ab. Dieser Verlauf ist konsistent mit der in der Literatur [8] berichteten Reaktion erster Ordnung bzgl. PNP. Nach weniger als 5 min erreicht die PNP-Konzentration einen konstanten Wert. Die Reaktion verläuft nicht bis zum vollständigen Umsatz, da der aus NaBH_4 gebildete und nicht unmittelbar umgesetzte Wasserstoff aus der Reaktionslösung entweicht und somit kein Reduktionsmittel mehr für die Reaktion zur Verfügung steht. Wird der Reaktionslösung hingegen alle 20 min 5 mg festes NaBH_4 zugesetzt, kann das PNP innerhalb von 60 min vollständig umgesetzt werden.

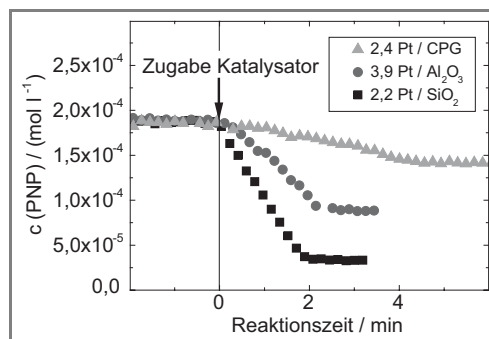


Abbildung 3. Konzentration in Abhängigkeit der Reaktionszeit für die Hydrierung von PNP mit NaBH_4 zu PAP ($T = 295\text{ K}$, $m(\text{Katalysator}) = 150\text{ mg}$, $c(\text{PNP}) = 0,18\text{ mmol L}^{-1}$, $c(\text{NaBH}_4) = 0,60\text{ mmol L}^{-1}$, 1300 min^{-1}).

Zudem wurde die Adsorption von PNP an den Trägermaterialien SiO_2 und CPG untersucht. Im verwendeten Konzentrationsbereich hat die Zugabe des Trägermaterials zur PNP-Lösung keinen Einfluss auf die beobachtete PNP-Konzentration. Ein Einfluss der Adsorption kann daher ausgeschlossen werden. Zudem wird auch keine Änderung der PNP-Konzentration gefunden, wenn die Pt-freien Trägermaterialien zur Reaktionslösung von PNP und NaBH_4 zugesetzt werden. Damit kann auch eine katalytische Umsetzung an den Trägermaterialien allein ausgeschlossen werden.

Abb. 3 zeigt zudem, dass anhand der Reduktionsgeschwindigkeit von PNP eine klare Unterscheidung zwischen den verschiedenen Katalysatoren hinsichtlich ihrer Aktivität möglich ist. Hierbei weist der Katalysator 2,2 Pt/ SiO_2 die höchste Anfangsreaktionsgeschwindigkeit von $0,081\text{ mmol L}^{-1}\text{min}^{-1}$ auf. Trotz vergleichbarer Beladung mit Pt erfolgt die Umsetzung an 2,4 Pt/CPG mit einer Anfangsreaktionsgeschwindigkeit von $0,012\text{ mmol L}^{-1}\text{min}^{-1}$ deutlich langsamer. Da für beide Katalysatoren mittels

Transmissionselektronenmikroskopie keine Pt-Partikel sichtbar waren, ist von einer hohen und vergleichbaren Pt-Dispersität mit Pt-Partikeldurchmessern deutlich unter 2 nm auszugehen. Vielmehr könnten die größere Abmessung und die Kugelform der Katalysatorpartikel von 2,4 Pt/CPG (Abb. 4) Stofftransportlimitierungen begünstigen (s. u.). Die gegenüber dem zuletzt genannten Fall höhere Anfangsreaktionsgeschwindigkeit an dem kommerziellen Katalysator 3,9 Pt/Al₂O₃ (0,045 mmol L⁻¹min⁻¹) kann, bei vergleichbarer spezifischer Oberfläche (Tab. 1), dem höheren Pt-Gehalt zugeschrieben werden. Im Gegensatz zu den SiO₂-basierten Katalysatoren enthält der Al₂O₃-Katalysator sehr kleine, inhomogen verteilte Pt-Nanopartikel mit einem mittleren Durchmesser von ca. 2–3 nm (transmissionselek-

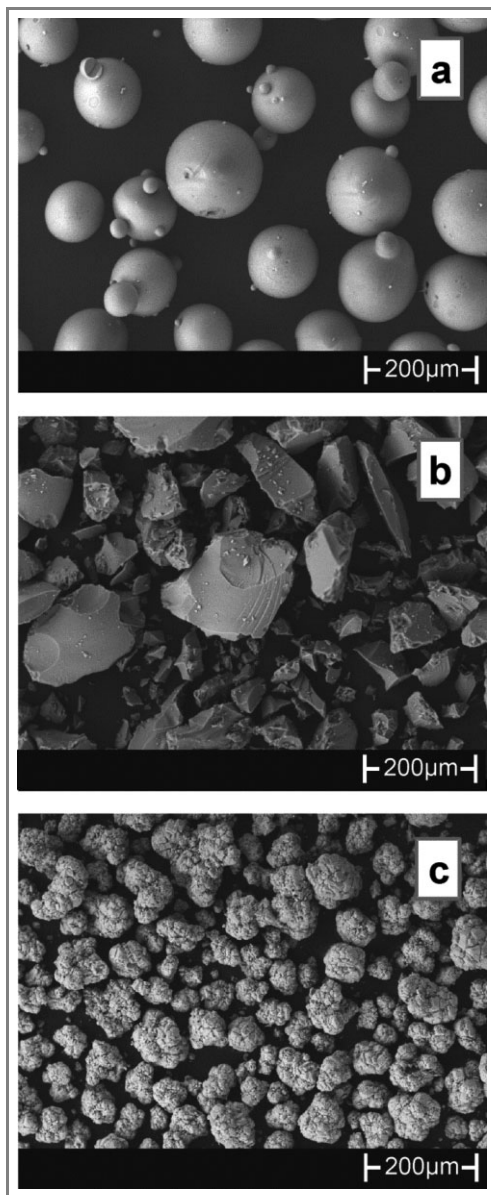


Abbildung 4. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Katalysatoren a) 2,4 Pt/CPG, b) 2,2 Pt/SiO₂, c) 3,9 Pt/Al₂O₃.

tronenmikroskopische Aufnahmen s. Supporting Information). Hinsichtlich der katalytischen Aktivität wird die dadurch geringere Pt-Dispersität offensichtlich durch den höheren Pt-Gehalt überkompensiert.

3.2 Einfluss von Stofftransportlimitierungen

Zunächst wurde ermittelt, ob die Geschwindigkeit der PNP-Reduktion durch externe Stofftransportvorgänge, d. h. Diffusion in der Flüssigphase oder Filmdiffusion an der äußeren Oberfläche der Katalysatorpartikel, limitiert ist. Dazu wurde bei Umsetzungen mit den Katalysatoren 2,2 Pt/SiO₂ und 3,9 Pt/Al₂O₃ die Rührgeschwindigkeit variiert. Für den erstgenannten Katalysator wird eine nahezu lineare Zunahme der Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten mit der Rührgeschwindigkeit bis zu 1500 min⁻¹ beobachtet (Abb. 5). Die Reaktion an dem Katalysator 2,2 Pt/SiO₂ ist daher über den gesamten untersuchten Bereich durch externen Stofftransport limitiert. Dies kann mit der oben bereits erwähnten hohen Pt-Dispersität und der dadurch hohen intrinsischen Aktivität dieses Katalysators erklärt werden. Damit konsistent ist die lineare Zunahme der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit mit der Katalysatormasse bis zu einem Wert von 150 mg (s. Supporting Information). Eine direkt proportionale Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Katalysatormasse wie auch in [7] berichtet, ist damit nicht notwendigerweise für die Bewertung der intrinsischen Aktivität eines Edelmetall-Trägerkatalysators ausreichend.

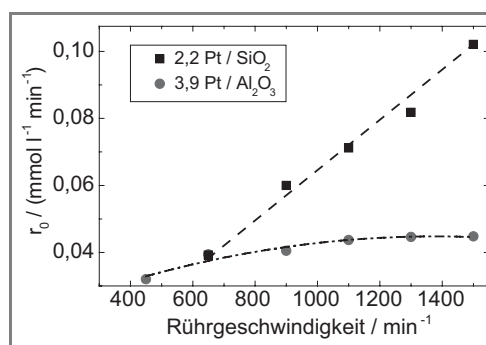


Abbildung 5. Abhängigkeit der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit (r_0) von der Rührgeschwindigkeit für die Hydrierung von PNP mit NaBH₄ zu PAP ($T = 295$ K, $m(\text{Katalysator}) = 150$ mg, $c(\text{PNP}) = 0,18$ mmol L⁻¹, $c(\text{NaBH}_4) = 0,60$ mmol L⁻¹).

Für den kommerziellen Katalysator 3,9 Pt/Al₂O₃ nimmt die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit bei Rührgeschwindigkeiten über 1000 min⁻¹ nicht mehr zu (Abb. 5). Man kann daher davon ausgehen, dass unter diesen Bedingungen der externe Stofftransport nicht limitierend auf die Reaktionsgeschwindigkeit wirkt.

Für eine Untersuchung zum Einfluss des internen Stofftransports, d. h. der Diffusion innerhalb der Poren der Katalysatorpartikel, wurde die mittlere Katalysatorpartikelgröße variiert. Wie aus Abb. 6 ersichtlich, wird eine Abhängigkeit

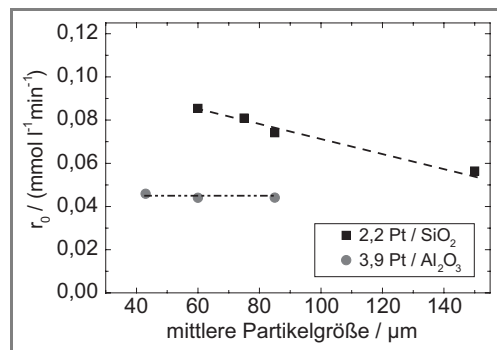


Abbildung 6. Abhängigkeit der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit r_0 von der mittleren Partikelgröße für die Hydrierung von PNP mit NaBH_4 zu PAP ($T = 295 \text{ K}$, $m(\text{Katalysator}) = 150 \text{ mg}$, $c(\text{PNP}) = 0,18 \text{ mmol L}^{-1}$, $c(\text{NaBH}_4) = 0,60 \text{ mmol L}^{-1}$, 1300 min^{-1}).

der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit von der mittleren Partikelgröße für den Katalysator 2,2 Pt/ SiO_2 , nicht aber für den Katalysator 3,9 Pt/ Al_2O_3 beobachtet. Wiederum kann hierfür die höhere intrinsische Reaktionsgeschwindigkeit des Katalysators 2,2 Pt/ SiO_2 verantwortlich gemacht werden, die offensichtlich auch zu einer Limitierung der Reaktionsgeschwindigkeit durch internen Stofftransport führt. Auf ähnliche Weise lässt sich auch die geringere Aktivität des Katalysators 2,4 Pt/CPG (s. Abb. 4) erklären. Aufgrund der geringeren Aktivität und der kleineren Partikel des Katalysators 3,9 Pt/ Al_2O_3 (s. Abb. 4), die in kürzeren Diffusionswegen resultieren, wird die Umsetzungsgeschwindigkeit nicht durch den internen Stofftransport bestimmt.

4 Schlussfolgerung

Die Hydrierung von PNP zu PAP mit NaBH_4 als Reduktionsmittel eignet sich als Testreaktion für die Bestimmung der katalytischen Aktivität von Edelmetall-Trägerkatalysatoren. Als Maß für die Aktivität dient die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit, die in weniger als 10 Minuten mittels Online-UV-Vis-Spektroskopie bei Raumtemperatur und Umgebungsdruck in Wasser als Lösungsmittel zugänglich

ist. Für Pt-Katalysatoren mit Beladungen unter 5 Ma.-% auf porösem SiO_2 , Glas und Al_2O_3 als Träger wurden deutliche Aktivitätsunterschiede von nahezu einer Größenordnung beobachtet. Jedoch muss vor allem bei sehr aktiven Katalysatoren, z. B. mit hohen Edelmetalldispersitäten und kleinen Katalysatorpartikeln, darauf geachtet werden, dass die Umsetzung durch externe und interne Stofftransportvorgänge limitiert sein kann. Diese Limitierung könnte aber auch nützlich ein, um im Sinne des Thiele-Konzepts Stofftransporteigenschaften von Metall-Trägerkatalysatoren für Flüssigphasenhydrierungen quantitativ zu beurteilen.

Die Autoren danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung im Rahmen des Internationalen Graduiertenkollegs GRK 1056 „Diffusion in porösen Materialien“.

Literatur

- [1] B. Chen, U. Dingerdissen, J. G. E. Krauter, H. G. J. Lansink Rotgerink, K. Möbus, D. J. Ostgard, P. Panster, T. H. Riermeier, S. Seebald, T. Tacke, H. Trauthwein, *Appl. Catal. A* **2005**, *280*, 17.
- [2] H. U. Blaser, C. Malan, B. Pugin, F. Spindler, H. Steiner, M. Studer, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 103.
- [3] A. Stolle, C. Schmöger, B. Ondruschka, W. Bonrath, T. F. Keller, K. D. Jandt, *Chin. J. Catal.* **2011**, *32*, 1312.
- [4] P. Hervés, M. Pérez-Lorenzo, L. M. Liz-Marzán, J. Dzubilla, Y. Lu, M. Ballauff, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 5577.
- [5] Y. Lu, Y. Mei, M. Drechsler, M. Ballauff, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 813–816.
- [6] M. J. Vaidya, S. M. Kulkarni, R. V. Chaudhari, *Org. Process Res. Dev.* **2003**, *7*, 202.
- [7] J. Morère, M. J. Tenorio, M. J. Torralvo, C. Pando, J. A. R. Rencio, A. Cabanas, *J. Supercrit. Fluids* **2011**, *56*, 213.
- [8] M. Schmidt, *Dissertation*, Universität Stuttgart **2006**.
- [9] D. Enke, F. Janowski, W. Schwieger, *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, *60*, 19.