

СИНТЕЗ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИММОБИЛИЗОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПАЛЛАДИЙ-ГУМАТ КАЛИЯ, НАНЕСЕННЫХ НА МИНЕРАЛЬНЫЕ НОСИТЕЛИ

В статье представлены ИК-спектры, микрофотографий носителя-боксит-094, природного полимера-гумата калия, а также нанесенных на боксит палладиевых катализаторов. Приведены данные исследования модифицирующего действия гумата калия на активность нанесенных катализаторов.

Разработка методов получения монодисперсных равномерно закрепленных на носителях катализаторов с наноразмерами частиц активной фазы дала новый толчок к использованию растворимых полимеров с различными функциональными группами для стабилизации наночастиц на носителях. Кроме того, применение полимерметаллических комплексов вызывает все больший интерес исследователей благодаря развитию комбинаторной химии и разработке новых процессов, включающих многократное использование катализаторов. Актуальность исследований полимерметаллов в катализе подтверждается тем, что ведущие зарубежные фирмы исследуют такие системы во многих промышленных процессах органического синтеза. Главным до-

стижением последних лет в этом направлении является создание промышленных технологий на основе многофункциональных полимерметаллических катализаторов и внедрение их в промышленность [1-3].

Изучение возможности использования гуминовых препаратов в качестве природного полимера-модификатора для нанесенных палладиевых катализаторов, а также разработка новых катализаторов на основе палладия-гумата калия, закрепленных на различных носителях и изучение их каталитических свойств является актуальной задачей сегодняшнего дня [4-8].

Целью данной работы является синтез новых типов полимерметаллических катализаторов на основе палладия и гумата калия, закреп-

ленных на носителях – неорганических оксидах и природных минералах, определение их физико-химических и каталитических свойств.

Каталитическую активность синтезированных катализаторов определяли на примере восстановления п-нитродизтиланилина (ПНДА) при 333К, о-нитрофенолята калия (ОНФК) при 313К и гидрирования малеата калия (МКК) при 313К.

В качестве носителей были выбраны: Al_2O_3 , уголь Ой-Карагайского месторождения, SiO_2 , NiO, шунгит Бакыршыкского месторождения (Шт), боксит-094 (Б-094) и цеолит (Цт). Реакции восстановления осуществлялись в термостатируемой «утке» с одновременным измерением потенциала катализатора. Опыты проводились при атмосферном давлении.

Активность палладиевых катализаторов при восстановлении нитросоединений, как видно из таблицы 1 зависит от природы носителя. Наибольшие скорости восстановления ПНДА в этаноле наблюдается на катализаторах Pd/Шт, Pd/NiO, Pd/Б-094 и Pd/Цт. При восстановлении ОНФК высокие скорости реакции наблюдаются на катализаторах Pd/Б-094, Pd/Шт и Pd/NiO. По активности изученные катализаторы можно расположить в следующий ряд: Pd/Шт > Pd/NiO > Pd/Б-094 > Pd/Цт.

По активности в реакции гидрирования МКК, катализаторы можно расположить в следующем порядке: Pd/NiO > Pd/Цт > Pd/Б-94 > Pd/Шт \geq Pd/SiO₂ \approx Pd/Al₂O₃ \geq Pd/C_{ой-караг}. Потенциал катализатора смещается в анодную область на 80-200 мВ, что свидетельствует об адсорбции МКК и водорода на поверхности катализатора.

В работе гумат калия использовался в качестве природного полимера-модификатора для

нанесенных палладиевых катализаторов. Были синтезированы катализаторы на основе комплекса палладий-гумат калия, закрепленные на носителе боксит-094 и изучены их каталитические свойства. Гуминовые кислоты выделяли из угля месторождения «Каражыра». Физико-химические характеристики угля: W^a – 8,0 %, A^a – 7,2 %, V^{daf} – 45,4 %, C^{daf} – 69,7%, H^{daf} – 5,7%, N^{daf} – 1,41%, O^{daf} – 22,03%.

Навеску угля экстрагировали 1,5%-ным раствором гидроксида калия при температуре 343К и при перемешивании в течение часа. Содержание ГК в угле составляет 17 масс.%, а фульвокислот 4,6 масс.%

По современным представлениям гуминовые кислоты (ГК) – эта группа аморфных темноокрашенных ароматических полимеров оксиксокарбоновых кислот, объединённых общим принципом строения, но различающихся по составу в широких пределах в зависимости от характера исходного угля. Это – высокомолекулярные соединения с ядром конденсированного углерода, содержащие разнообразные функциональные группы, в основном, кислородсодержащие (фенольные, хиноидные, карбоксильные, метоксильные, кетонные, эфирные). Ароматические ядра содержат от 2 до 6 конденсированных бензольных колец. Молекулярная масса колеблется от 500 до 10000 [9].

На рисунке приведены электронномикроскопические снимки образцов гумата калия и боксита-094, обработанного 1,0% раствором гумата калия. Из рисунка видна полимерная природа ГтК (1). Анализ микрофотографии показал, что исходный порошок ГтК представляет собой практические бездефектные частицы полиэдрической

Таблица 1. Активность катализаторов 0,8%Pd/носитель в реакциях гидрирования ПНДА при 333К, ОНФК и МКК при 313К ($P_{атм}$, $q_{кат} = 0,1$ г, $m_{ПНДА} = 0,292$ г, $m_{ОНФК} = 0,21$ г, $m_{МКК} = 0,86$ г, $V_{H_2} = 100$ см³)

Катализаторы	Изоэл. точка нос-ля	Удельн. поверх. нос-ля, м ² /г	ПНДА		ОНФК		МКК	
			W	Δφ	W	Δφ	W	Δφ
Pd/SiO ₂	1,0-2,0 кислый	156,0	18,4	120	6,2	300	2,6	100
Pd/Al ₂ O ₃	7,0-9,0 амфот.	88,0	13,6	110	4,8	240	2,6	80
Pd/NiO	10,5-11,0 основн.	200,0	34,4	110	11,3	260	5,3	160
Pd/C _{ой-караг}	9,0-9,8 основн.	11,8	1,6	100	5,0	250	2,6	90
Pd/Б-094	5,0-7,0 амфот.	38,3	21,6	139	16,0	289	3,4	140
Pd/Цт	3,0-4,0 кислый	16,6	21,8	141	7,4	322	4,0	110
Pd/Шт	4,5-6,0 амфот.	5,0	35,6	100	11,7	309	2,5	95

W – количество поглощенного водорода в единицу времени, см³H₂/мин

Δφ – начальное смещение потенциала катализатора, мВ

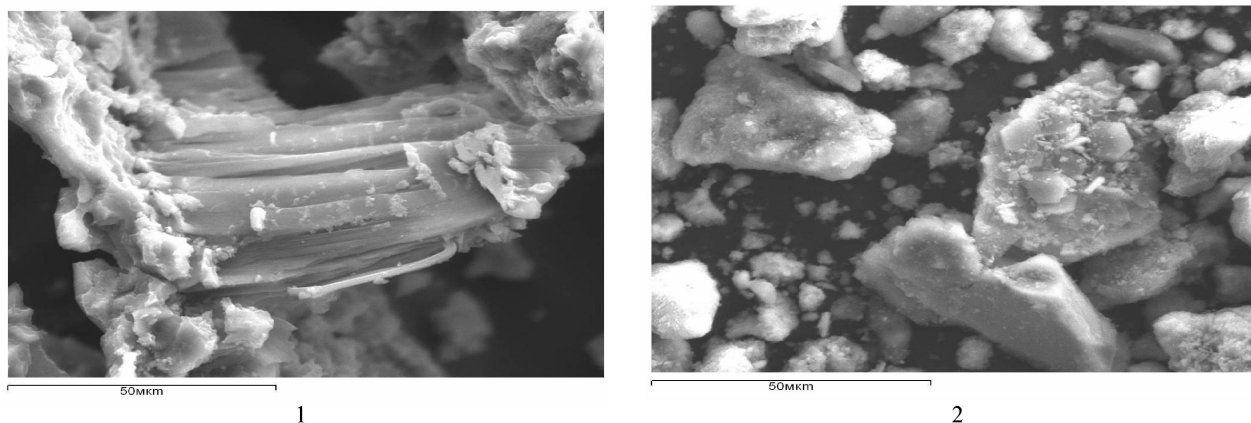


Рис.1. Микрофотография образцов: 1 – гумата калия; 2 – боксита-094 обработанного 1,0% ГтК

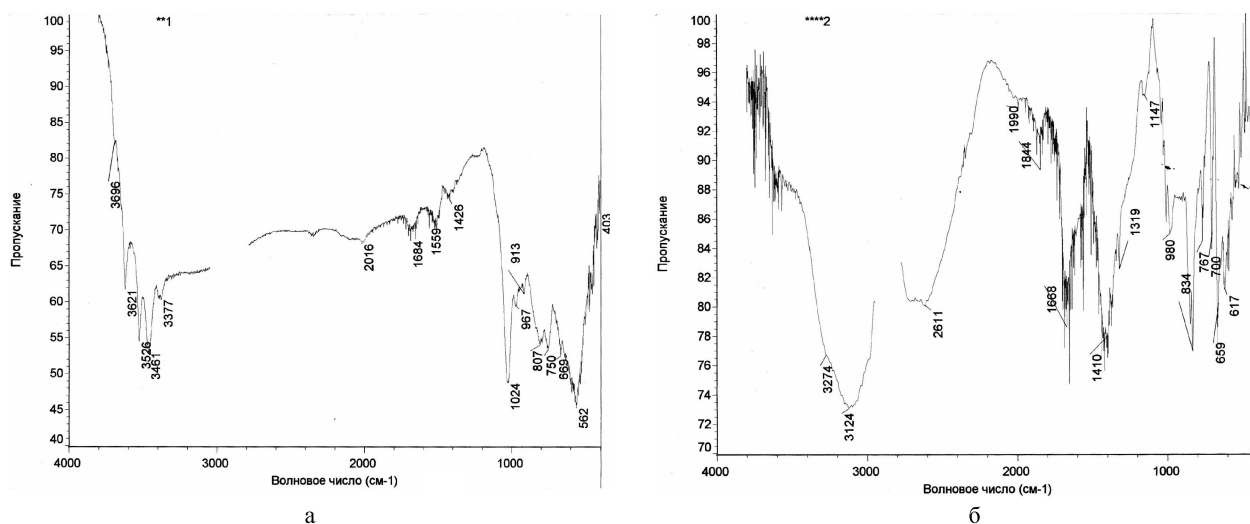


Рис. 2. ИК-спектры боксита-094 (а) и гумата калия (б)

огранки. После обработки боксита-094 раствором ГтК (1,0 масс.%) частицы трансформируются в рыхлые губчатые агломераты (2). Из рисунка также видно, что частицы ГтК адсорбируются преимущественно на гранях и микротрещинах кристаллов боксита.

Были сняты ИК-спектры боксита-094 (Б-094) и гумата калия (ГтК). Основу боксита-094 составляет гиббсит $Al(OH)_3$ – 3621, 3526, 3461, 3377, 1024, 967, 807, 750, 669, 562 cm^{-1} , вероятно присутствует немного каолинита $Al_4[(OH)_8Si_4O_{10}]$ – 3696, 3621, 1024, 807, 750, 562 cm^{-1} . Набор полос поглощения при 1426, 1559, 1684, 2016 cm^{-1} – признак присутствия органической фазы в носителе. В спектре наблюдаем широкую область поглощения в интервале частот 1100–3300 cm^{-1} . Подобные поглощения возможны в случае наличия межмолекулярных водородных связей, что впол-

не возможно в данной пробе, т.к. в состав ее входят соединения, содержащие гидроксильные группы (рисунок 2, а).

В спектре отражения гумата калия (Рисунок 2 (б)) спектры лежат в области полос поглощения вазелинового масла, но здесь лежат и полосы валентных и деформационных колебаний групп CH_2 , CH_3 , входящих в состав соли. В спектрах гумата калия можно отметить ион COO^- – (2626 cm^{-1}), группы NH – 3124, 3274 cm^{-1} , группы OH – 3365, 3624 cm^{-1} . Преобладающими функциональными группами в ГК являются $COOH$ – 3,12 мг·экв/г, OH – 2,64 мг·экв/г и $-C=O$ – 1,91 мг·экв/г. Наличие этих функциональных групп в ГК обуславливает его катионнообменную активность. Статистическая обменная емкость по ионам металлов составляет 8,6 мг·экв/г.

Таблица 4. Активность катализаторов 0,8%Pd-ГтК/Б-094 в реакциях гидрирования ПНДА при 333К, ОНФК и МКК при 313К ($P_{\text{атм}}, q_{\text{кат}} = 0,1$ г, $m_{\text{ПНДА}} = 0,29$ г, $m_{\text{H-613}} = 0,646$ г, $m_{\text{ОНФК}} = 0,21$ г, $m_{\text{МКК}} = 0,86$ г, $V_{\text{H}_2} = 100$ см³)

Катализаторы	Конц. ГтК, мас.%	ПНДА		ОНФК		МКК	
		W	Δφ	W	Δφ	W	Δφ
Pd/Б-094	-	21,6	139	16,0	289	3,4	140
Pd-ГтК/Б-094	0,7	24,0	141	17,3	280	11,0	70
	1,0	33,3	160	25,2	320	14,0	120
	1,5	24,1	143	15,6	300	8,9	100
	2,0	22,0	148	16,4	280	9,6	100

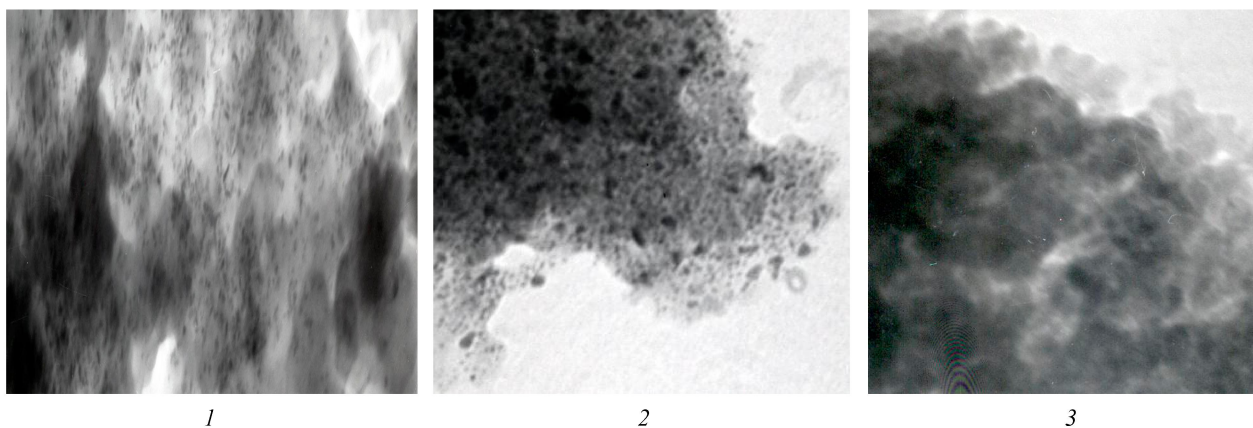


Рис.3. Микрофотографии катализаторов 0,8%Pd/Б-094 (1), 0,8%Pd-ГтК(1,0%)/Б-094 (2) и носителя (боксит-094) (3)

Содержание ГтК в катализаторах варьировали от 0,7 до 2,0 масс.% (таблица 4). Максимальная скорость восстановления ПНДА, ОНФК и гидрирования МКК наблюдается при содержании в катализаторе 1,0 масс.% гумата калия. С участием катализатора 0,8%Pd-ГтК(1,0%)/Б-94 скорость реакции в 1,5 – 4 раза выше по сравнению с немодифицированным ГтК катализатором 0,8%Pd/Б-094.

На рисунке 3 изображены микрофотографии образцов нанесенных на боксит-094 катализаторов и самого носителя. Образцы исследовались методом реплик с экстракцией с применением микродифракций. Для образца катализатора 0,8%Pd/Б-094 характерно присутствие редких обширных скоплений плотных частиц размером преимущественно ~5 нм. Микродифракционная картина от скоплений представлена диффузными кольцами, которые можно отнести к $\text{PdH}_{0,706}$ (1). В образце катализатора 0,8%Pd-ГтК(1,0%)/Б-094 повсеместно присутствуют обширные и небольшие полимерные образования пленочного типа, которые сорбируют на себя плотные частицы, размером от 2 до 5 нм, с преобладанием дисперсных частиц (2).

Таким образом, методом электронной микроскопии удалось обнаружить, что стабилизация катализаторов полимером приводит к уменьшению размера частиц, изменению морфологии частиц от бездефектной к рыхлой, губчатой. В результате экспериментальных исследований была выяснена оптимальная концентрация полимера-стабилизатора – гумата калия (1,0%) в катализаторе.

Далее, нами были синтезированы и испытаны в реакциях гидрогенизации катализаторы, нанесенные на различные носители типа 0,8%Pd-ГтК(1%)/носитель (таблица 5).

Наиболее высокие скорости реакции при восстановлении ПНДА наблюдаются на катализаторе Pd-ГтК/Шт, ОНФК на катализаторе Pd-ГтК/Б-094. Значение смещения потенциала катализаторов при восстановлении ПНДА составляет 120-160 мВ, означающее адсорбцию на поверхности катализатора, и водорода, и ПНДА. Смещение потенциала катализаторов при восстановлении ОНФК составляет 290-320 мВ.

При гидрировании МКК высокие скорости реакции наблюдаются на катализаторе Pd-ГтК/Б-094. Потенциал катализаторов смещается на 80-190 мВ,

Таблица 5. Активность катализаторов 0,8%Pd-ГтК(1%)/носитель в реакциях гидрирования ПНДА при 333К, ОНФК и МКК при 313К ($P_{\text{атм}}, q_{\text{кат}} = 0,1$ г, $m_{\text{ПНДА}} = 0,29$ г, $m_{\text{ОНФК}} = 0,21$ г, $m_{\text{МКК}} = 0,86$ г, $V_{\text{H}_2} = 100$ см³)

Катализаторы	ПНДА		ОНФК		МКК	
	W	Δφ	W	Δφ	W	Δφ
Pd-ГтК/Б-094	33,3	160	25,2	320	14,0	120
Pd-ГтК/Al ₂ O ₃	12,5	120	4,5	290	1,2	80
Pd-ГтК/SiO ₂	19,8	160	12,6	300	5,3	120
Pd-ГтК/ЦТ _{обр.400°C}	18,2	120	13,1	290	4,6	130
Pd-ГтК/Шт	38,0	160	17,7	300	6,5	150

что свидетельствует об адсорбции на поверхности катализаторов, и водорода, и МКК.

По результатам исследований можно сделать вывод, что гумат калия способен образовывать полимерметаллический комплекс с палладием. Катализаторы, полученные нанесением данного ПМК на природные минералы, более активны, чем катализаторы, полученные нанесением только палладия на эти же носители. Наиболее активный и стабильный катализатор характеризуется наличием частиц палладия равномерно распределенных на поверхности носителя, который закрепляется на поверхности носителя через полимер (ГтК) с образованием комплекса. ГтК предотвращает дезактивацию катализатора, кроме того, связываясь с палладием химической связью, он предотвращает агломерацию активных центров в более крупные частицы, чем и объясняется высокая активность и стабильность катализатора 0,8%Pd-ГтК(1%)/Б-094.

ЛИТЕРАТУРА

1. Помогайло А.Д. Полимерные иммобилизованные металлокомплексные катализаторы. М., 1988. 303 с.
2. Ермакова Ю.И. Некоторые проблемы катализа закрепленными комплексами переходных металлов // Катализаторы, содержащие нанесенные комплексы. Новосибирск, 1978. 82 с.
3. Жармагамбетова А.К., Курманбаева И.А., Комашико Л.В. Наноструктурные полимерметаллические катализаторы селективной гидрогенизации // Сборник «Проблемы катализа XXI века» (памяти академика Д.В.Сокольского), 2001. С. 82-91.

4. Каурбеков Ж.К., Аубакиров Е.А., Кишибаев К.О., Жубанов К.А. Модифицированные гуматом калия палладиевые катализаторы гидрогенизации // IV – Укр. науч.-техн. конфер. по катализу «Укркатализ – IV». Северодонецк, 2004. С.103-105.

5. Каурбеков Ж.К., Аубакиров Е.А., Кишибаев К.О., Байдиндаева А.Т., Турдыкулова А.К. Гуминовые кислоты – модификаторы для нанесенных палладиевых катализаторов // Междунар. науч.-прак. конфер. «Состояние и перспективные направления углехимии». Караганда, 2004. С.158-160.

6. Каурбеков Ж.К., Аубакиров Е.А., Кишибаев К.О., Есеналиева М.З., Гимади С. Синтез и каталитические свойства модифицированных гуматом калия нанесенных палладиевых катализаторов // Вестн. КазНУ. Серия химическая. 2004. №4 (36). С.38-40.

7. Каурбеков Ж.К., Аубакиров Е.А., Кишибаев К.О. Стабилизированные гуматом калия палладиевые катализаторы, нанесенные на природные минералы // Вестн. КазНУ. Серия химическая. 2006. №2(42). С.107-110.

8. Каурбеков Ж.К., Аубакиров Е.А., Кишибаев К.О., Ермолдина Э.Т., Есеналиева М.З. Исследование структурных групп боксита-094, гумата калия, нанесенных палладиевых катализаторов методом ИК-спектроскопии // Вестн. КазНУ. Серия химическая. 2006. №4(44). С. 288-291.

9. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. Москва, 1990. 325с.

Резюме

Қондырылған катализаторларға тасымалдағыш болатын 094-бокситтің, табиғи полимер калий гуматының және палладий катализаторларының ИҚ-спектрлерінің нәтижелері берілген. Қондырылған палладий катализаторларының активтілігіне калий гуматымен түрлендірудің әсері көрсетілген.

НИИ новых химических технологий и материалов при КазНУ им. Аль-Фараби,
г. Алматы

Поступила 17.09.2007г.