

УДК 542.97:546.98

Катализаторы гидрирования на основе наноразмерного палладия, нанесенного на наноуглеродные материалы

В. Б. Украинцев, К. А. Хохряков

ВАЛЕРИЙ БОРИСОВИЧ УКРАИНЦЕВ — доктор химических наук, профессор кафедры неорганической химии Санкт-Петербургского государственного технологического института (Технический университет) (СПбГТИ(ТУ)). Область научных интересов: координационная химия, кинетика и катализ.

КОНСТАНТИН АНАТОЛЬЕВИЧ ХОХРЯКОВ — кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической химии СПбГТИ(ТУ). Область научных интересов: координационная химия, кинетика и катализ.

190013 С.-Петербург, Московский пр-т, д. 26, СПбГТИ(ТУ), тел. (812)495-74-87, E-mail ukr4061@pochta.ru

Палладий, нанесенный на активированные угли (Pd/C), обладает высокой каталитической активностью в реакциях гидрирования и применяется в процессах переработки нефти [1], для синтеза алициклических и циклических насыщенных органических соединений, высококачественного бензина и т.д. Каталитическая химия палладия охватывает широкий спектр реакций органического синтеза [2]. Согласно литературным данным, около 75% промышленных процессов гидрирования проводится на палладий-углеродном катализаторе, содержащем 5% металлического палладия [3].

В течение последних 10–15 лет получены новые аллотропические и структурные формы углерода (фуллерены, углеродные одностенные и многостенные нанотрубки, иглы, волокна, нанопористые углеродные материалы и т.д.). К настоящему времени накоплен большой объем информации по способам синтеза и физико-химическим свойствам наноразмерных углеродных материалов [4]. Поскольку активность катализатора существенно зависит от физико-химических свойств носителя, использование углеродных наноматериалов может привести к созданию нового поколения катализаторов гидрирования.

Настоящая статья посвящена разработке катализаторов гидрирования на основе кластеров палладия, нанесенных на углеродные наноматериалы (фуллерены, фуллереновую сажу, нанопористый углерод и др.) и изучению их каталитической активности.

Некоторые из авторов данной статьи в течение длительного времени проводили исследования, связанные с получением и изучением каталитических свойств наноразмерных кластеров палладия, называемых часто «коллоидным палладием» [5–10]. Установлено, что подобного типа палладий обладает более высокой каталитической активностью в реакциях гидрирования и окисления органических соединений по сравнению с другими катализаторами. Однако применение в производственных процессах коллоидного палладия проблематично, так как кластеры существуют в воде и при малейшем изменении технологического процесса агломерируют.

Для предотвращения агломерации частиц палладия авторами разработан и запатентован способ введения кластеров палладия в состав углеродных наноматериалов [11]. Метод основан на восстановлении ионов палладия водородом из водного раствора в присутст-

вии наноуглеродного материала. При выдерживании суспензии наноуглеродный материал становится носителем кластеров палладия. С помощью этого метода нанокластеры палладия были нанесены на различные аллотропные формы углерода: фуллерен C₆₀, смесь фуллеренов C₆₀ и C₇₀, фуллереновую сажу, нанопористый углерод (НПУ) и др. Посредством атомно-силового микроскопа «Solver P 47 PRO MDT» (пр-во г. Зеленоград) установлено, что при весовом содержании палладия 0,4% размер кластеров палладия, нанесенного на указанные наноуглеродные материалы, равен $4 \pm 0,1$ нм.

Активность палладия, нанесенного на наноуглеродные материалы, была изучена на примере целого ряда модельных реакций гидрирования. В сопоставимых условиях синтезированные катализаторы превосходили по своей каталитической активности в гидрировании алкенов промышленные катализаторы Pd/C в 10 и более раз. В качестве примера на рис. 1 приведены данные по гидрированию этилена в присутствии различных катализаторов. Эксперимент проводили на волюмометрической установке, позволяющей измерять объем прореагировавшего водорода (методика эксперимента детально описана в [5–7, 10, 11]). Взаимодействие эквимолекулярных количеств этилена и водорода приводит к двукратному уменьшению объема газовой смеси. Поэтому измерения скорости реакции производили по объему поглощенного водорода

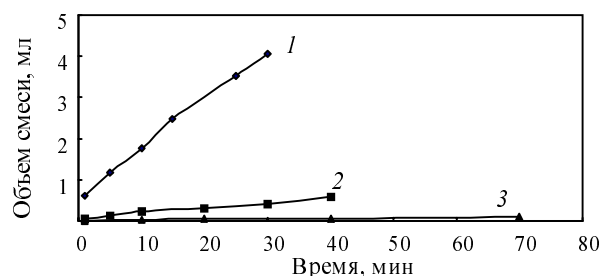


Рис. 1. Кинетика поглощения водорода при каталитическом гидрировании этилена (объемное соотношение этилен:водород равно 1 : 1):

1 — Pd(5%) на наноуглеродном материале; 2 — промышленный Pd(5%)/C; 3 — углеродный наноматериал. Масса катализатора 10 мг, давление 1 атм, температура 18–23 °С.

Таблица 1

Состав денатурированного этилового спирта до и после гидрирования

Состав катализатора: Pd — 0,1%, остальное НПУ, масса катализатора 100 мг, объем спирта 150 мл, температура 18–23 °С, время гидрирования — 90 мин

Наименование компонента	В исходном денатурированном этиловом спирте, мг/л	В гидрированном на катализаторе денатурированном этиловом спирте, мг/л
Диэтиловый эфир	0,6	0,5
Ацетальдегид	0,25	0,08
Ацетон	0,06	0,04
Метилэтилкетон	0,05	0,05
2-Пропанол	0,018	0,14
2-Бутанол	0,15	0,15
Кротоновый альдегид	0,3	не обнаружен
Изобутанол	0,0011	0,0011
1-Бутанол	0,002	0,003

во времени.

Возможность применения катализаторов на основе наноразмерного палладия и наноуглеродных материалов была изучена на примерах гидрирования денатурированного этилового спирта и растительного масла «Слобода». Оба процесса имеют промышленное значение. В первом — кротоновый альдегид, содержащийся в денатурированном этиловом спирте и существенно затрудняющий последующий процесс ректификации, восстанавливается водородом в присутствии исследуемого катализатора в масляный альдегид. Последний относительно легко отделяется при последующей ректификации денатурированного этилового спирта. Анализ полученных продуктов осуществляли в ЦЗЛ ЗАО «Петроспирт». Исходный и очищенный спирты анализировали методом газовой хроматографии на хроматографе НР 4890, на капиллярной колонке НР-FFAP (50м×0,32 мм×0,52 мм). Также титрометрически было определено содержание альдегидов и сложных эфиров. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Гидрирование растительного масла, осуществленное в настоящей работе, имитирует процесс промышленного гидрирования растительных масел для получения саломаса [12], используемого для изготовления различного вида маргариновой, кондитерской и парфюмерной продукции.

В настоящее время основными катализаторами гидрирования в масложировой промышленности являются катализаторы на основе никеля. Процесс проводят при температуре 120–200 °С и давлении водорода 1–5 атм. В связи с тем, что никель и его соединения обладают аллергенным и канцерогенным действием, после гидрирования требуются дорогостоящие операции его отделения (фильтрование). Существенные технологические и экологические затруднения возникают также при утилизации отработанного никелевого катализатора. Важно отметить, что в мировом масштабе в настоящее время гидрированию подвергается порядка 50 млн. т растительного масла. Поэтому замена никелевого катализатора на палладий содержащие катализаторы имеет реальные перспективы.

На рис. 2 приведены кинетические данные гидрирования растительного масла при одних и тех же условиях в присутствии палладиевого и никелевого катализаторов. Как следует из приводимых данных, скорости гидрирования отличаются незначительно, хотя концентрация палладия меньше концентрации никеля в реакционной массе более чем в 200 раз. Важно отметить также, что палладиевый катализатор, в отличие от никелевого, после отделения от реакционной массы фильтрованием, не теряет своей активности при последующем использовании. По скорости гидрирования, селективности, степени образования нежелательных транс-изомеров палладиевые катализаторы не уступают никелевому. Характеристика состава исходного и гидрированного растительного масла «Слобода» приведена в табл. 2. Процесс защиты патентом РФ [13].

В целом полученные в настоящей работе экспериментальные данные свидетельствуют о том, что палла-

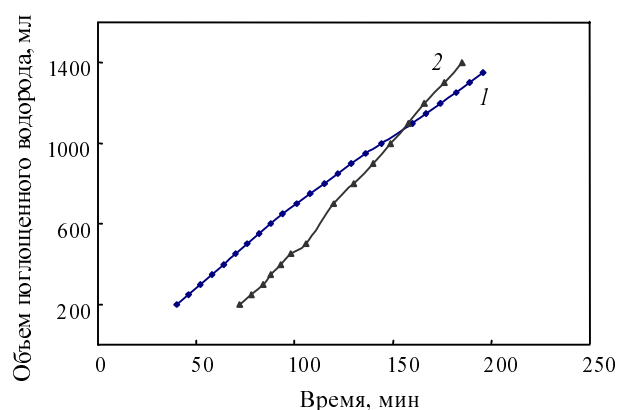


Рис. 2. Зависимости объема поглощенного водорода от времени при каталитическом гидрировании растительного масла «Слобода»:

1 — катализатор с содержанием палладия 0,1% на углеродном наноматериале; 2 — промышленный катализатор с содержанием никеля 22%. Объем масла 50 мл, масса катализаторов 46 мг, температура 180 °С, скорость перемешивания 1000 об./мин

Характеристика состава исходного и гидрированного растительного масла «Слобода»

Объем масла 50 мл, катализатор — 0,1% Pd на углеродном наноматериале, масса катализатора — 46 мг, температура 180 °С, скорость перемешивания 1000 об./мин

Наименование показателя	Исходное растительное масло	Масло после гидрирования на катализаторе
Жирынокислотный состав триглицеридов масла, в % к сумме кислот:		
Пальмитиновая C _{16:0}	6,6	6,6
Стеариновая C _{18:0}	4,0	14,5
Олеиновая C _{18:1}	18,6	66,1
Линолевая C _{18:2}	69,3	10,1
Арахидиновая C _{20:0}	0,4	0,4
Гондоиновая C _{20:1}	0,3	0,2
Бегеновая C _{22:0}	0,8	0,8
Йодное число, г I ₂ /100г	136,3	75,0
Массовая доля <i>транс</i> -изомеров в пересчете на метилэлаидат, %		30,2
Температура плавления, °С		34,5

диевые катализаторы, нанесенные на нанокристаллические материалы, обладают более высокой каталитической активностью, чем промышленные катализаторы типа Pd/C.

ЛИТЕРАТУРА

1. Потехин В.М., Потехин В.В. Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки. СПб.: Химиздат, 2005, 915 с.
2. Tsuji J. Palladium reagents and catalysts-innovations in organic syntheses. Chichester.: John Wiley & sons, 1995, 595 p.
3. Grove D.E. Plat. Met., 2002, v. 46, № 1, p. 48.
4. Сидоров Л.Н., Юровская М.А., Борщевский А.Я. и др. Фуллерены. М.: Экзамен, 2004, 687 с.
5. Потехин В.В., Мацура В.А., Украинцев В.Б. Ж. общей химии, 2000, т. 70, вып. 6, с. 886.
6. Мацура В.А., Потехин В.В., Украинцев В.Б. Там же, 2002, т. 72, вып. 1, с. 113.
7. Мацура В.А., Потехин В.В., Платонов В.В. и др. К.А. Там же, 2003, т. 73, вып. 12, с. 2009.
8. Потехин В.В., Мацура В.А., Соловьева С.Н., Потехин В.М. Кинетика и катализ, 2004, т. 45, вып. 3, с. 407.
9. Потехин В.В., Соловьева С.Н., Потехин В.М. Ж. общей химии, 2004, т. 74, вып. 5, с. 709.
10. Мацура В.А., Панина Н.С., Потехин В.В. и др. Там же, 2004, т. 74, вып. 7, с. 1057.
11. Патент РФ № 2240182, Б.И., № 32, 2004 г.
12. Пищевая и перерабатывающая промышленность, сер.20, «Масло-жировая промышленность», 1995, вып. 1–2, с. 1–92.
13. Заявка на патент РФ № 2004122610/13024399.