

УДК 547.992.2

Ж.К. Каирбеков, Э.Т. Ермолдина\*, К. Айты

Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы

НИИ Новых химических технологий и материалов, Казахстан, г. Алматы

\*E-mail: ermoldina@mail.ru

### Влияние природного полимера – гумата калия на активность палладиевого катализатора

**Аннотация.** В данной работе изучено влияние природного полимера, используемого в качестве модификатора, на активность иммобилизованного палладиевого катализатора. Каталитические свойства данного катализатора исследованы в реакции гидрирования орто-нитрофенолята калия в мягких условиях. Установлено, что активность катализатора, модифицированного гуматом калия, экстрагированного из угля месторождения «Ой-Карагай», возрастает в 3-4 раза, по сравнению с катализатором немодифицированным гуматом калия. Оптимальная концентрация гуминовой кислоты составила 1 масс. %.

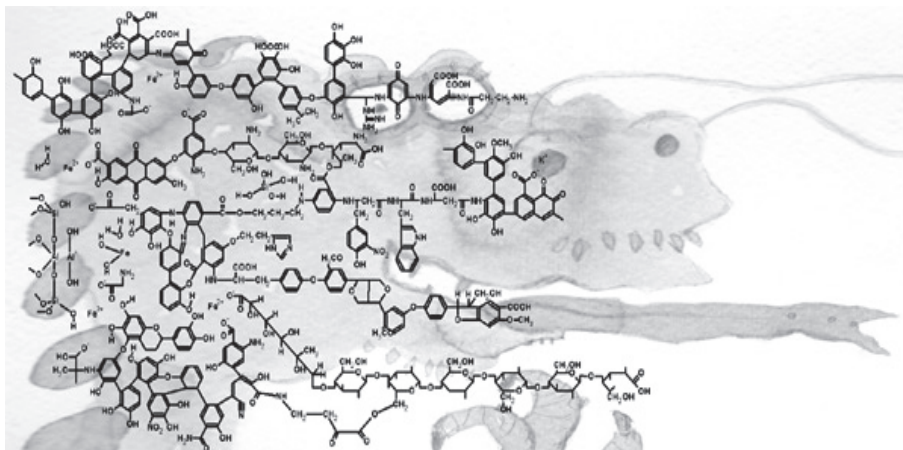
**Ключевые слова:** гумат калия, катализатор, палладиевые катализаторы, гидрирование, гуминовые кислоты.

#### Введение

В настоящее время во всем мире наблюдается повышенный интерес к гуминовым веществам, совершенствуются технологии производства гуминовых кислот (ГК), расширяется сырьевая база, в которую вовлекаются все новые виды углей, торфов, сланцев, пелоидов.

Гуминовые соединения, являясь физиологически активными веществами, регулируют и интенсифицируют обменные процессы в растениях и почве. Установлено, что гуминовые вещества не только увеличивают урожайность, массу плода и ускоряют сроки созревания,

но и улучшают качество продукции, повышая содержание в ней сахаров, витаминов при этом уменьшая количество нитратов. Особого внимания заслуживают адаптогенные свойства гуминовых веществ, обусловленные их способностью связывать радионуклиды, ионы тяжелых металлов, разрушать пестициды по истечении срока их действия. В основе процесса образования гуминовых веществ лежит отбор устойчивых к биodeградации структур и соединение их в макромолекулы. По этой причине гуминовые кислоты представляют собой смесь макромолекул переменного состава и нерегулярного строения (рисунок 1).



**Рисунок 1 –**  
Гипотетический структурный  
фрагмент гумусовых  
кислот почв

Поэтому, не смотря на то, что состав гуминовых кислот хорошо изучен различными химическими и физическими методами, их точной структурной формулы не существует, причина этого – большая полидисперсность данных соединений [1, 2]. В нашей республике большие запасы бурых и окисленных каменных углей, которые служат основным источником для получения гуминовых веществ и создают необходимую сырьевую базу для их производства.

### Экспериментальная часть

В работе катализаторы готовили методом пропитки. В качестве носителей был взят Тургайский боксит-094. Навеску боксита (3 г) вносили на 150 мл дистиллированной воды, затем при перемешивании добавляли раствор гумата калия (ГтК) (0,7-2,0 масс.% по отношению к массе носителя). Одновременно добавляли водный раствор хлорида палладия (1,0 масс.%). Полученные катализаторы перемешивали в течение 3 часов, а затем промывали, фильтровали и сушили при температуре 383 К в течение двух часов.

Гуминовые кислоты выделяли гидроксидом калия из угля месторождения «Ой-Карагай». Образцы исследовались в аналитическом центре Синь-Цзяньского университета при помощи электронного микроскопа методом реплик с экстракцией с применением микродифракций (проникающий электронный микроскоп марки TEM, Hitachi, Japan. Instrument Type: H-600 и сканирующий электронный микроскоп марки SEM Instrument Type: LEO1430VP)

Каталитические свойства испытывались в термостатированной «утке» с электродами для

измерения потенциала катализатора. Перемешивание осуществляли качанием «утки» со скоростью 650-700 качаний в минуту. Это позволяет проводить процесс в отсутствие диффузионного торможения.

Потенциал катализатора замеряли с помощью вольтметра. Надежность кинетических результатов подтверждается точностью единичного измерения и воспроизводимостью экспериментальных данных.

### Результаты и их обсуждение

В данной работе изучалась возможность использования гуминовых кислот в качестве полимера-модификатора для нанесенных палладиевых кислот.

Известно, что состав, структура и свойства ГК зависят от природы исходного сырья [6]. Поэтому целью данной работы было исследование влияния гуминовых кислот на активность иммобилизованных палладиевых катализаторов. Были приготовлены палладиевые катализаторы, модифицированные калиевыми солями гуминовых кислот, а также немодифицированные палладиевые катализаторы. Активность приготовленных катализаторов изучали реакцией восстановления орто-нитрофенолята калия (ОНФК) в 0,1н КОН в мягких условиях (таблица 1).

В таблице 1 приведены результаты исследования нанесенных палладиевых катализаторов в процессе восстановления ОНФК. Из таблицы видно, что катализатор, содержащий ГтК, в 2-3 раза активнее немодифицированного полимером катализатора. Процесс восстановления ОНФК описывается уравнением нулевого порядка.

**Таблица 1** – Гидрирование ОНФК на катализаторах 0,8% Pd-ГтК/Б-094 в 0,1н КОН ( $P_{\text{атм}}$ ,  $q_{\text{кат}} = 0,1\text{г}$ ,  $V_{\text{ОНФК}} = 5\text{ мл}$ ,  $V_{\text{H}_2} = 100\text{см}^3$ )

Катализаторы	Т, К	W, см <sup>3</sup> /мин		Δφ, мВ	Т, К	W, см <sup>3</sup> /мин		Δφ, мВ
		W <sub>нач</sub>	W <sub>ср</sub>			W <sub>нач</sub>	W <sub>ср</sub>	
0,8 % Pd/Б-094	313	12,1	11,2	290	333	16,1	15,2	290
0,8 % Pd-ГтК <sub>Ой-К</sub> /Б-094		40,0	39,4	290		45,8	45,8	350

W – скорость поглощения водорода, Т – температура, Δφ – потенциал, Б-094 – тургайский боксит

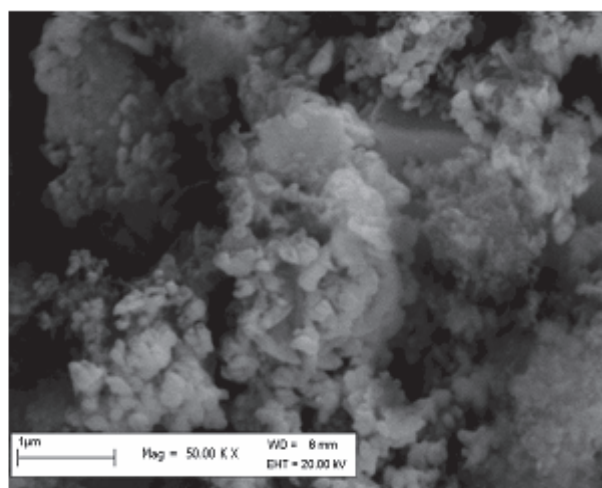
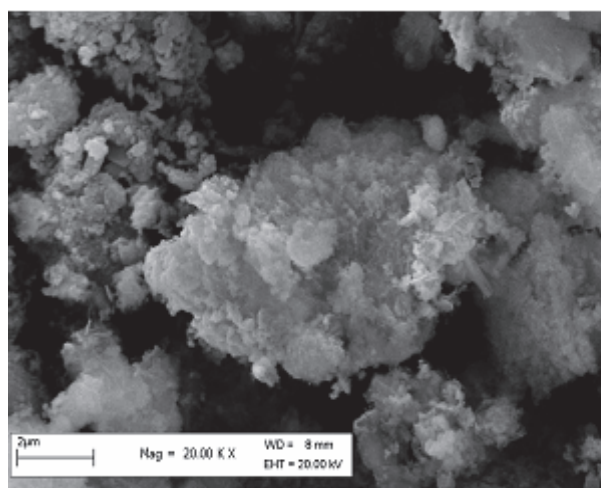
В начале реакции потенциал катализатора смещается в анодную сторону на 290 мВ (для катализаторов, модифицированных ГтК), затем медленно смещается в катодную сторону и достигает потенциала насыщения, что свидетельствует о том, что продукт реакции не адсорби-

руется на поверхности катализатора. Смещение потенциала катализатора в анодную сторону (~290 мВ) в ходе реакции указывает на заполнение активной поверхности молекулами ОНФК и водорода. Процесс в данном случае лимитируется активацией, как водорода, так и ОНФК.

Повышение активности приготовленного катализатора обусловлено природой гуминовых кислот: они являются ионитами, обладающими катионообменными, полиэлектролитными, комплексообразующими и другими свойствами. В полимерметаллических комплексах (ПМК) гуминовые кислоты играют роль полимерной ма-

трицы: палладий распределяется на поверхности гуминовой кислоты равномерно, а ГК в свою очередь, обволакивает носитель, в нашем случае – боксит-094 (Б-094).

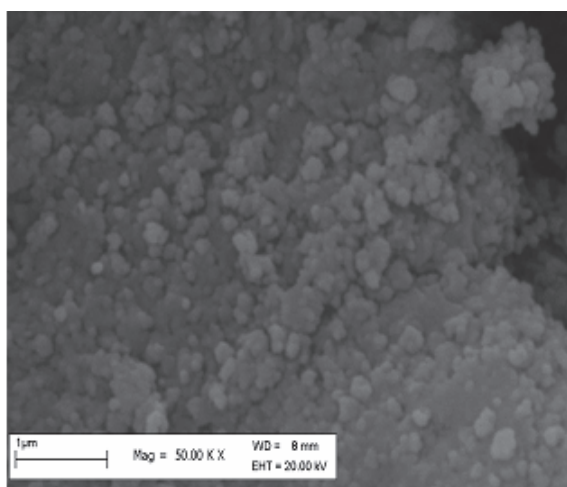
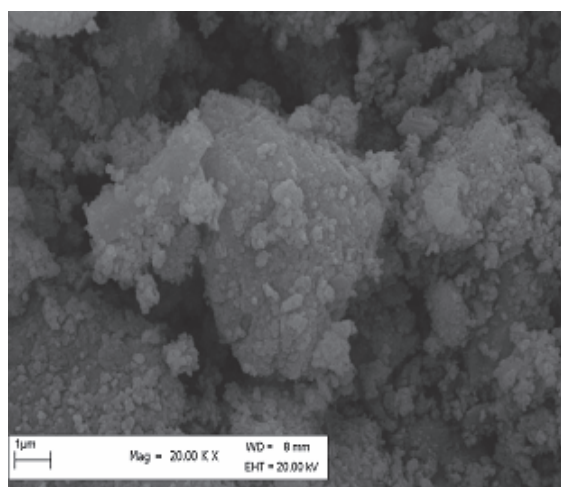
На рисунке 2 и 3 приведены электронномикроскопические снимки образцов модифицированного и немодифицированного катализатора.



**Рисунок 2** – Микрофотографии катализатора 0,8 % Pd/Б-094 (Масштаб 1: 20000 и 1:50000)

Как видно из рисунков, немодифицированный катализатор представлен хаотично расположенными и довольно крупными частицами боксита, на которые «сажаются» частички металла (рисунок 2). При модифицировании катализатора гуминовой кислотой носитель приобретает более мелкие размеры и имеет упорядоченную структуру, что приводит к увеличению поверх-

ности Б-094, а соль гуминовой кислоты служит матрицей, на которую садятся частички палладия (рисунок 3). Катализатор 0,8 % Pd-ГтК<sub>Ой-К</sub> (1%)/Б-094 представлен в виде агломератов размером 1 мкм. Размеры кластеров составляют от 116 нм до 232 нм. Таким образом, увеличивается поверхность катализатора и соответственно его активность.

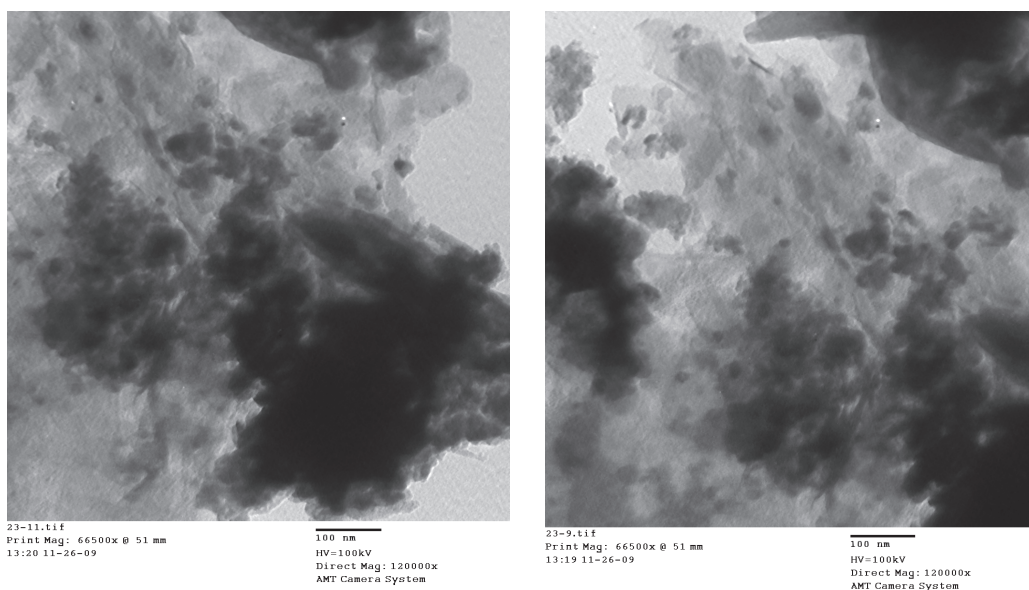


**Рисунок 3** – Микрофотографии катализатора 0,8 % Pd-ГтК<sub>Ой-К</sub>(1%)/Б-094 (Масштаб 1: 20000 и 1:50000)

Возможно, при приготовлении катализатора полимерные комплексы в виде скрученных клубков сорбируются на определенных гранях оксида. В ходе восстановления и гидрирования возрастает доля дисперсных частиц металла, но могут встречаться и отдельные скопления форм и размеров, состоящих из более мелких и однородных наноструктурных доменов. В среде растворителя при восстановлении катализатора происходит набухание поверхностно-закрепленных полимерных цепей и восстановление палладия

с частичным разрушением связей металл-полимер. Это приводит к диспергации активной фазы и ее равномерному распределению по поверхности носителя, что, в конечном счете, приводит к увеличению активности катализатора.

Также были сделаны снимки сканирующим проникающим микроскопом ТЕМ. На микрофотографиях видны вкрапления активного комплекса (рисунок 4). Можно увидеть, что полимер закреплен на поверхности носителя в виде «петель», а также в виде «хвостов».



**Рисунок 4** – Микроснимки катализатора 0,8% Pd-ГтК<sub>Ой-К</sub>(1%)/Б-094 (Масштаб 1:120000)

Далее было изучено влияние концентрации природного полимера на активность катализатора при восстановлении ОНФК. Содержание

ГтК в катализаторе варьировалось от 0,7 до 2,0 масс.%. Результаты представлены в таблице 2.

**Таблица 2** – Зависимость активности катализатора от концентрации природного полимера при восстановлении ОНФК (растворитель-0,1 н КОН, qк-тор = 0,1 г, q<sub>ОНФК</sub> = 5 мл, эквV<sub>H<sub>2</sub></sub> = 100 см<sup>3</sup>, тком, T<sub>оп</sub> = 333 К, Ратм )

Катализатор	ГтК	Скорость гидрирования		Δφ мВ
		W <sub>нач</sub> мл/мин	W <sub>ср</sub> мл/мин	
0,8%Р/Б-94	-	16,0	15,2	290
Pd – ГтК <sub>Ой-К</sub> (1%) / Б-094	0,5%	33,8	32,6	280
	0,75%	40,4	43,2	320
	1,0%	60,8	59,8	300
	1,5%	59,8	59,2	320
	2%	35,5	35,2	280



Из таблицы 2 видно, что максимальная скорость восстановления ОНФК наблюдается при содержании в катализаторе 1,0 масс.% гумата калия. В присутствии данного катализатора скорость реакции в 4 раза больше, чем в при-

сутствии немодифицированного гуматом калия катализатора Pd/Б-094. С увеличением концентрации полимера скорость реакции понижается.

На рисунке 5 приведен палладиевый катализатор, модифицированный 2% гуматом калия.

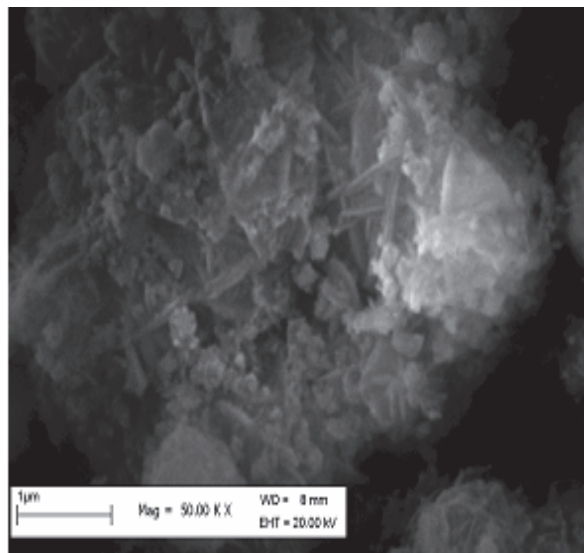
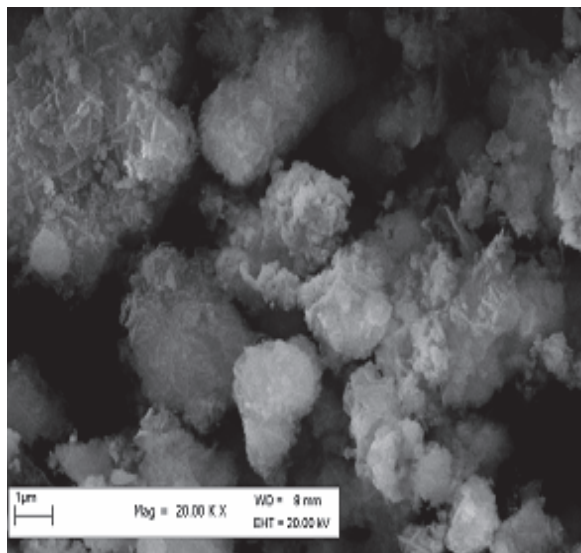


Рисунок 5 – Микрофотографии катализатора Pd-ГтК (2,0%)/Б-094

На микрофотографии (рисунок 5) Pd-ГтК (2,0%)/Б-094 наглядно можно увидеть полимерные скопления при увеличении в 20000 и 50000.

Вероятно, в случае модификации гуматом калия на поверхности боксита образуется плотно прилегающий монослой полимера. По мере увеличения концентрации полимера увеличивается число «петель», ориентированных перпендикулярно поверхности носителя и толщине адсорбционного слоя, что затрудняет доступ реагентов к активным центрам и требует больше времени для разработки катализатора. Модифицирование катализаторов с большей концентрацией полимера приводит к полной дезактивации катализатора, что, по-видимому, связано с диффузионным фактором [7].

Таким образом, активность катализаторов, модифицированных гуматом калия, возрастает в 3-4 раза по сравнению с катализатором, немодифицированным гуминовой кислотой. Оптимальная концентрация гуминовой кислоты составила 1 масс.%. В присутствии данного катализатора скорость реакции в 4 раза больше, чем в присутствии немодифицированного гуматом калия катализатора Pd/Б-094. Размеры кластеров составляют от 116 нм до 232 нм.

## Литература

- 1 Орлов Д.С. Гумусовые кислоты и общая теория гумификации. – 3-е изд. – М.: Наука, 1990. – 182 с.
- 2 Горовая А.И., Орлов Д.С., Щербенко О.В. Гуминовые вещества. Строение, функции, механизм действия протекторные свойства, экологическая роль. – 2-е изд. – Киев: Наукова думка, 1995. – 303 с.
- 3 Каирбеков Ж., Ермолдина, Э.Т., Кишибаев К.О. Нанесенные полимерметаллические катализаторы паллий – гуматом калия для процесса гидрирования нитросоединений // Вестник КазГУ. Сер. Химия. – 2009. – №2 (54). – С. 61-65.
- 4 Саменова Г.А., Каирбеков Ж.К., Кишибаев К.О. Закрепленные гуматом калия нанесенные палладиевые катализаторы гидрогенизации // Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. – Москва, 2007. – С.1576.
- 5 Ермолдина Э.Т., Каирбеков Ж.К., Кишибаев К.О., Малибекова Г.А., Абданбаев Д.А. Катализаторы на основе нанесенных палладий-гумат калия и их каталитические свойства // Вестник КазНУ. Сер. Химия. – 2009. – №1 (53). – С.34-39

6 Юдина Н.В., Тихова В.И. Структурные особенности гуминовых кислот торфов, выделенных различными способами // Химия растительного сырья. – 2003. – №1. – С. 93-96.

171 Каирбеков Ж.К., Кишибаев К.О., Ер-

молдина Э.Т., Аубакиров Е.А., Малибекова Г.А. Влияние концентрации гумата калия на активность полимерметаллических катализаторов // Вестник КазНУ. Сер. хим. – 2010. – №2 (58). – С. 129-133.

Ж.К. Каирбеков, Э.Т. Ермолдина, К. Айты

#### **Палладий катализаторларының активтілігіне табиғи полимер – калий гуматының әсері**

Берілген жұмыста полимерметал катализаторының активтілігіне модификатор ретінде қолданылатын полимердің әсері зерттелді. Аталған катализаторлардың каталитикалық қасиеттері жұмсақ жағдайда калий орто-нитрофеналатын гидрлеу реакциясында тексерілді. Модифицирленген катализатордың активтілігі модифицирленбеген катализатордың активтілігіне қарағанда 3-4 есе өсетіні анықталды.

**Түйін сөздер:** калий гуматы, катализатор, палладий катализаторлары, гидрлеу, гумин қышқылы.

Zh.Kayrbekov, E.T. Yermoldina

#### **The influence of natural polymer-potassium humate on activity palladium catalysts**

Results of influence of natural polymer, used as modifier for the coated palladium catalysts are presented in the paper. Catalytic properties of these catalysts were researched by hydrogenation reaction of potassium ortho-nitrophenolate. Activity of modified catalyst with potassium humate were extracted from 'Oi-Karagai' coal field, increase in 3-4 times than unmodified catalyst which with potassium humate.

**Keywords:** potassium humate, catalyst, palladic catalysts, hydrogenation, humic acids.