

- dich V.O., Ermakov D.Yu., Novopashina V.M., Lebedev M.Yu., Bulavchenko O., Parmon V.N.* // Catal. Tod. 2009. Vol. 144. P. 362.
63. *Заварухин С.Г., Яковлев В.А., Пармон В.Н., Систер В.Г., Иванникова Е.М., Елисеева О.А.* // Химическая технология топливных масел. 2010. № 1. С. 3.
64. *Дундич В.О., Хромова С.А., Ермаков Д.Ю., Лебедев М.Ю., Новопашина В.М., Систер В.Г., Ямчук А.И., Яковлев В.А.* // Кинетика и катализ. 2010. Т.51. № 5. С. 728.
65. Pat. 153931 (J). Method for producing hydrogen, method for producing reformed gasoline and method for producing aromatic hydrocarbon / S.Iki, K. Shimada, M. Hirose («Nippon Oil»). 2007.
66. Pat. Appl. 2007/0137097 (USA). Production of biodiesel from triglycerides via a thermal route / M. Ikura («Natural Resources of Canada»). 2007.
67. Pat. Appl. 2007/0144060 (USA). Production of biodiesel from triglycerides via a thermal route / M. Ikura («Natural Resources Canada»). 2007.
68. Pat. Appl. 2007/0170091 (USA). Production of high-cetane diesel fuel from low-quality biomass-derived feedstocks / J. Monnier, M. Ikura, G. Tourigny («Natural Resources of Canada»). 2007.

УДК 544.4, 547.91,
547.36, 54.057

НАНОРАЗМЕРНЫЕ Pt-, Ru-, Pd-СОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА И РЕШЕНИЯ ПРОБЛЕМ ЭКОЛОГИИ

© 2011 г. **В.Г. Матвеева**¹,
П.М.Валецкий², **М.Г. Сульман**¹,
Л.М. Бронштейн², **А.И. Сидоров**¹,
В.Ю. Долуда¹, **А.В. Гавриленко**¹,
Л.Ж. Никошвили¹, **А.В. Быков**¹,
М.В. Григорьев¹, **Э.М. Сульман**¹

¹ ГОУ ВПО Тверской государственный технический университет

² Учреждение РАН. Институт элементоорганических соединений
им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва

Введение

Создание нового класса каталитических высоко активных и селективных систем с привлечением последних достижений химии — приоритетное направление в современной химической технологии. В последние годы для совершенствования каталитических процессов все больший интерес вызывает использование катализаторов на основе наноразмерных частиц металлов. Наночастицы, в отличие от массивных металлов, обладая развитой поверхностью, высокой дисперсностью обеспечивают высокую реакционную способность и позволяют синтезировать эффективные катализаторы с меньшим содержанием благородных металлов.

Особо актуален при создании наноразмерных каталитических систем контроль роста, размера, монодисперсности частиц металлов. Применение ста-

билизирующих агентов, наиболее перспективными среди которых в наше время являются полимеры, позволяет успешно решать данную проблему. На морфологию наночастиц металлов можно эффективно воздействовать, варьируя свойства полимеров: растворимость, наличие разных функциональных групп, молекулярную массу, степень сшивки, гидрофильности или гидрофобности и т.п.). Получаемые композитные материалы сочетают свойства матрицы и наночастиц, способны приобретать совершенно новые характеристики.

Наноразмерные катализаторы

Возможности создания и применения наноразмерных катализаторов доказаны во многих работах

[1–7]. Это позволяет рассмотреть их использование в одной из областей тонкого органического синтеза — в получении субстанций для лекарственных средств, витаминов и пищевых добавок в фармацевтической и пищевой промышленности. Первостепенная задача современной науки — решение проблемы загрязнения водных ресурсов высокотоксичными соединениями, что также требует развития современных технологий с применением нанокатализаторов.

Наиболее технологичны гетерогенные катализаторы. Довольно широко распространены неорганические матрицы для них (SiO_2 , Al_2O_3 и TiO_2) [8–10], но производство носителей на основе указанных оксидов с заданным распределением пор по размерам требует сложных технологий. Из наноструктурированных неорганических матриц большое значение имеют нанотрубки, нановолокна, мезопористые сажи и др.) и цеолиты (более 150 типов с разной упорядоченной структурой и 0,3–1,0-нм порами с узким распределением по размерам). Перспективно использование специально разработанных наноструктурированных полимерных матриц [11]. В качестве наноструктурированных полимеров [11], которые способны контролировать образование, морфологию, размеры и последующие

свойства нанополимерных композитов, исследовались мицеллы амфифильных блок-сополимеров, нанесенные на неорганические носители, катионные и анионные полиэлектролиты, сверхтонкие нанопористые пленки (мембраны) [11, 12] и дендримеры [7]. Наночастицы, сформированные в полимерных матрицах, непосредственно соприкасаются со стенками нанопор. Такие гибридные материалы препятствуют агломерации наночастиц и не требуют стабилизирующих лигандов, что делает наночастицы более активными в каталитических реакциях [9,10]. Выбор сверхсшитых полимерных матриц ограничен пористыми мембранами на основе полиакриловой кислоты, сшитой дифункциональным эпоксидом [13–15], и сверхсшитым полистиролом (СПС) [16, 17]. Наноразмерные металлосодержащие системы на основе СПС — одни из немногих представителей этого типа полимерных катализаторов.

В статье обобщены результаты исследований влияния структуры СПС и условий формирования наночастиц металлов платиновой группы на их размеры и морфологию, а также каталитические свойства в реакциях окисления и восстановления. Полученные катализаторы охарактеризованы с использованием ряда физико-химических методов, таких как рентгенофлуоресцентный анализ (РФА), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) и просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ).

СПС — первый представитель нового класса полимерных сеток впервые синтезирован в лаборатории стереохимии сорбционных процессов ИНЭОС РАН. Материал имеет уникальную топологию и ряд необычных свойств [16, 17]. Высокая степень сшивки полимера обеспечивает его конформационную жесткость и высокую пористость. Жесткие сверхсшитые полимеры имеют большую внутреннюю поверхность, обычно около 1000–1500 м²/г, способны к набуханию в любой жидкой среде, в том числе и в осадителях для исходного полимера [16–18]. Предложенная концепция формирования наночастиц металлов в нанопористой матрице основывается на том, что СПС способен контролировать рост кластеров металлов внутри своих пор, характеризующихся узким распределением по размерам. Это оказалось чрезвычайно перспективным для создания новых каталитических систем на основе СПС — наноструктурированной матрицы для контроля за ростом наночастиц и носителя для каталитически активных частиц.

Матвеева В.Г. — докт. хим. наук, профессор, зав. контрольно-аналитической лаборатории ЭКОС ГОУ ВПО Тверского государственного технического университета. Тел.: +74822449317. E-mail: matveeva@science.tver.ru.

Валецкий П.М. — канд. хим. наук, вед. науч. сотрудник Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН. Тел.: +74991359307. E-mail: vpyotr@gmail.com

Сулман М.Г. — докт. хим. наук, профессор, зам. проректора по научной работе ГОУ ВПО Тверского государственного технического университета. Тел.: +74822449317. E-mail: sulman@online.tver.ru.

Бронштейн Л.М. — канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН. Тел.: +74991359307. E-mail: lybrnst@indiana.edu.

Сидоров А.И. — канд. хим. наук, профессор, зав. лабораторией «Нанотехнология» ГОУ ВПО Тверского государственного технического университета. Тел.: +74822449317. E-mail: sidorov@science.tver.ru.

Долуда В.Ю. — канд. хим. наук, доцент, зав. НИЛ «Катализатор» того же университета. Телефон тот же. E-mail: science@science.tver.ru.

Гавриленко А.В. — канд. хим. наук, доцент того же университета. Телефон тот же. E-mail: science@science.tver.ru.

Никошвили Л.Ж. — канд. хим. наук, доцент того же университета. Телефон тот же. E-mail: science@science.tver.ru.

Быков А.В. — канд. хим. наук, доцент того же университета. Телефон тот же. E-mail: science@science.tver.ru.

Григорьев М.Е. — инженер того же университета. Телефон тот же. E-mail: science@science.tver.ru.

Сулман Э.М. — докт. хим. наук, профессор, зав. кафедрой биотехнологии и химии, директор Института нано- и биотехнологии того же университета. Телефон тот же. E-mail: sulman@online.tver.ru.

Нами было исследовано формирование наночастиц металлов Pt-группы в матрице коммерчески доступного СПС (Puro-lite Int. (U.K.), MN 270), который характеризуется наличием порядка 40 % мезопор с диаметром около 4 нм, что дает возможность контроля размеров формирующихся наночастиц металлов. Разработана методика синтеза, изучена структура наночастиц Pt, Ru и Pd, сформированных в порах полимерной матрицы СПС. Эти металлы были выбраны как наиболее каталитически активные в реакциях селективного гидрирования [19–23], и окисления [24–26], используемых в синтезе полупродуктов витаминов, лекарственных средств и в процессах деструкции органических и неорганических загрязнителей (поллютантов).

Металлы вводили в полимерную матрицу посредством сорбции соответствующих прекурсоров с получением каталитических систем, в которых содержание активного металла варьировалось от 0,1 до 5 % (подтверждено методом РФА, табл. 1). Учитывая сложность сорбционного взаимодействия и использование разных исходных компонентов каталитической системы (органическая матрица СПС

и неорганическое соединение исходного металла), в качестве растворителя для прекурсоров была выбрана (по результатам большого числа экспериментов) смесь тетрагидрофуран-метанол-вода (ТГФ—MeOH—H₂O). В табл. 1 представлены основные данные по условиям формирования и структуре Pt-, Ru- и Pd-содержащих наночастиц в матрице СПС.

Результаты исследования ПЭМ платиносодержащих наноразмерных катализаторов № 1–5 (табл. 1, рис. 1, а) показали, что независимо от содержания платины размер наночастиц 2,1–2,3 нм не меняется. Эти данные еще раз свидетельствуют, что полимерная матрица СПС контролирует размер образующихся наночастиц за счет их формирования в мезопорах.

Методом РФЭС было показано, что во всех образцах (№ 1–5, табл. 1) присутствуют О, С, Pt, Cl, Na (см. также предшествующие работы [27, 28]). На основании этого можно предположить, что Pt-содержащие наночастицы окружены органическими лигандами (продуктами окисления ТГФ [27]) и/или NaHCO₃. Анализ структуры Pt-содержащих наночастиц показал, что они имеют смешанную при-

Таблица 1

Наноразмерные каталитические системы на основе благородных металлов, иммобилизованных в матрицу СПС [29, 30, 33]

№	Катализатор	Содержание металла, % (РФА)	Прекурсор металла	Дополнительная обработка химическими реагентами	Средний размер наночастиц (ПЭМ), нм	Состояние металла (РФЭС)
1	СПС-Pt (5% Pt)	4,85	H ₂ PtCl ₆ ·6H ₂ O	NaHCO ₃	2,2	Pt(0), Pt(II), Pt(IV)
2	СПС-Pt (3% Pt)	2,91			2,1	Pt(0), Pt(II), Pt(IV)
3	СПС-Pt (1% Pt)	0,95			2,3	Pt(0), Pt(II), Pt(IV)
4	СПС-Pt (0.3% Pt)	0,27			2,2	Pt(0), Pt(II), Pt(IV)
5	СПС-Pt (0.1% Pt)	0,11			2,3	Pt(0), Pt(II), Pt(IV)
6	СПС-Pd (5% Pd)	4,83	Na ₂ PdCl ₄	NaHCO ₃	7,6, 25,0	Pd(II)
7	СПС-Pd (3% Pd)	2,89			35,6	Pd(II)
8	СПС-Pd (1% Pd)	0,94			32,1	Pd(II)
9	СПС-Pd (0.3% Pd)	0,28			22,3	Pd(II)
10	СПС-Pd (0.1% Pd)	0,09			6,7	Pd(II)
11	СПС-Ru (5% Ru)	4,83	Ru(OH)Cl ₃	NaOH, H ₂ O ₂	1,2	Ru(0), Ru(IV)
12	СПС-Ru (3% Ru)	2,89			1,1	Ru(0), Ru(IV)
13	СПС-Ru (1% Ru)	0,94			1,3	Ru(0), Ru(IV)
14	СПС-Ru (0.3% Ru)	0,28			1,2	Ru(0), Ru(IV)
15	СПС-Ru (0.1% Ru)	0,09			1,1	Ru(0), Ru(IV)

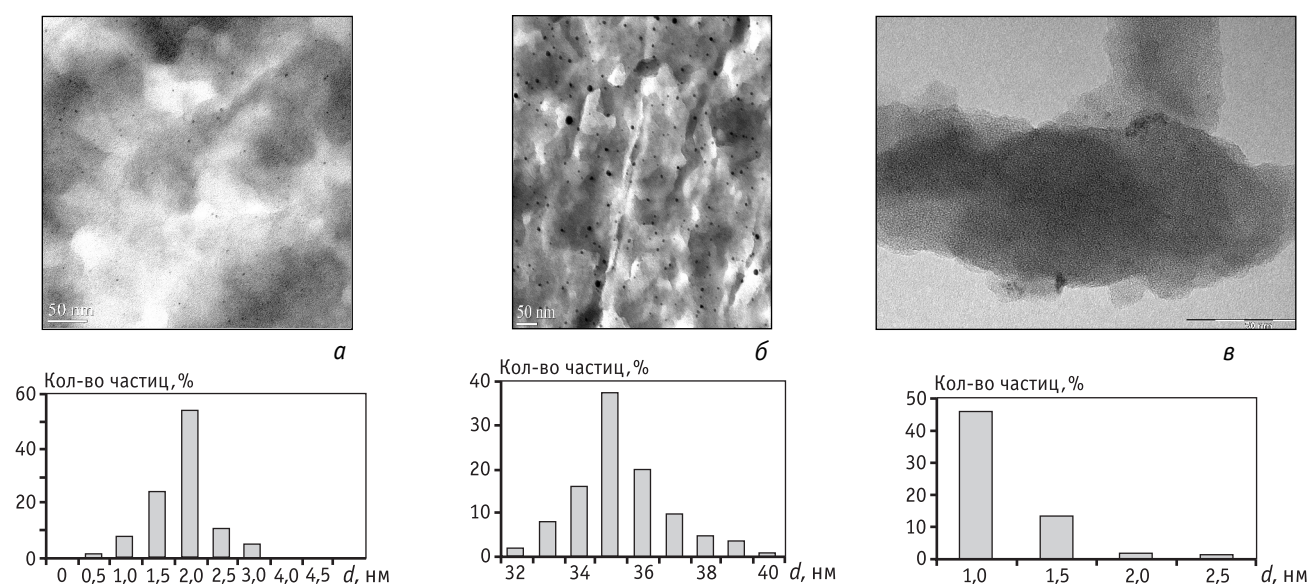


Рис. 1. Фотографии ПЭМ и диаграммы распределения частиц по размерам: *а* – СПС-Pt (3 % Pt), *б* – СПС-Pd (3 % Pd), *в* – СПС-Ru (3 % Ru)

роду: Pt (IV), Pt (II) и Pt (0), аналогично образцам, представленным в [27, 28]. Оптимизация условий формирования наночастиц (введение NaHCO_3 и использование комплексного растворителя) изменила соотношение форм Pt в смешанной наночастице (для всех образцов, независимо от содержания Pt): более 90 ат.% приходится на долю Pt (IV) и Pt (II) и единицы ат. % — на долю Pt (0). В том случае, когда не использовался комплексный растворитель для импрегнирования соединения платины в матрицу СПС и не проводилась обработка NaHCO_3 [28], наночастицы платины содержали, ат.%: 26 Pt (IV), 48 Pt (II) и 26 Pt (0). Значительное сокращение доли Pt (0) свидетельствует, что обработка NaHCO_3 действительно способствует образованию нерастворимых оксидов смешанной природы, вероятнее всего $\text{PtO}_2 \cdot 2\text{PtO}$ и $\text{PtO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [31, 32], что обеспечивает высокую стабильность как самих наночастиц, так и катализаторов на их основе. Каталитические свойства Pt-содержащих образцов (№ 1–5, см. табл. 1) изучались в окислительной деструкции фенолов (см. ниже).

Pd-содержащие катализаторы на основе СПС (№ 6–10, табл. 1) были синтезированы аналогично платиновым — сорбцией Na_2PdCl_4 из комплексного растворителя с последующей обработкой гидрокарбонатом натрия. В отличие от Pt, Pd-наночастицы представляют совсем иной тип с другим механизмом формирования. Данные ПЭМ показали, что Pd-наночастицы отличаются полидисперсностью.

Так в образце СПС-Pd (5 % Pd) присутствуют две фракции частиц: средним диаметром 7,6 нм и 25,0 нм (№ 6, табл. 1).

Образцы СПС-Pd (3 % Pd) (рис. 1, б) и СПС-Pd (1 % Pd) характеризовались отсутствием фракции маленьких наночастиц, при этом диаметр крупных частиц составлял 35,6 и 32,1 нм, соответственно (№ 7–8, табл. 1).

С дальнейшим уменьшением содержания Pd в образцах до 0,3 и 0,1 % наблюдается уменьшение среднего диаметра Pd-наночастиц до 22,3 нм и 6,7 нм соответственно (№ 9–10, табл. 1).

Согласно РФЭС исследованию (№ 6–10, табл. 1), установленные энергии связи для Pd-содержащих наночастиц соответствуют состоянию Pd^{2+} для всех образцов независимо от содержания активного металла, т.е. степень окисления палладия не меняется при введении в поры, что также подтверждает отсутствие окисления ТГФ.

В процессе получения наночастиц добавляется гидрокарбонат натрия, поэтому вероятнее всего происходит осаждение гидратированного оксида палладия $\text{PdO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [31, 32].

Каталитические свойства Pd-содержащих образцов были исследованы в селективном гидрировании ацетиленовых спиртов и восстановительной денитрофикации (см. далее).

При синтезе Ru-содержащих наночастиц, стабилизированных в матрице СПС (№ 11–15, табл. 1), необходимо было учитывать специфические свойства

ва неорганических соединений Ru и особенности их поведения в растворах [31, 32]. Ru отличается от иных благородных металлов тем, что может находиться в многочисленных валентных состояниях (от 0 до 8).

Легкость перехода Ru из одного валентного состояния в другое приводит к чрезвычайной сложности и своеобразию его соединений [31, 32]. В качестве исходного соединения для синтеза наночастиц Ru в матрице СПС использовался $\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$ — гидроксохлорид Ru (IV) в растворе комплексного растворителя ТГФ—MeOH— H_2O . Ru-содержащий СПС обрабатывался щелочью в присутствии H_2O_2 , для осаждения гидратированного оксида Ru (IV).

Данные ПЭМ показали, что Ru-содержащие наночастицы в матрице СПС (независимо от содержания Ru) имеют диаметры 1,1—1,3 нм и характеризуются узким распределением по размерам (№ 11—15, табл. 1, рис. 1, в) [33]. Определение энергии связи 3р-подуровня Ru методом РФЭС показало, что наночастицы содержат в основном Ru (IV) и небольшие количества металлического Ru(0).

Каталитические свойства Ru-содержащих образцов были исследованы в окислении моносахаридов на примере D-глюкозы (см. ниже).

Полученные данные физико-химических исследований Me-содержащих наночастиц, стабилизированных в СПС, еще раз подтверждают, что процесс формирования и роста наночастиц в твердых полимерных матрицах зависит от химической структуры и пористости, природы исходного соединения металла, а также от условий синтеза: растворителя, присутствия щелочного реагента (соответственно pH среды), температуры и др.

Нанокатализаторы в органическом синтезе

Методы промышленных синтезов витаминов А, Е, К, С, В₆, β-каротина, глюконата кальция и ряда действующих основ лекарственных препаратов и БАД нового поколения включают, по крайней мере, одну каталитическую стадию. Усилия исследователей направлены на усовершенствование технологий за счет использования интегрированного подхода, включающего: 1) замещение химических стадий на каталитические, 2) повышение эффективности существующих каталитических стадий заменой традиционных катализаторов на более активные, селективные и стабильные наноразмерные катализаторы, 3) снижение количества побочных продук-

тов и использование экологически безопасных растворителей.

В основе методов получения ряда витаминов и лекарственных препаратов лежат реакции окисления моносахаридов [34—37]. Например, каталитическое окисление D-глюкозы до D-глюконовой кислоты, выделяемой в виде D-глюконата кальция, необходимо для получения D-арабинозы, являющийся основным интермедиатом в синтезе витамина В₂ [36, 38]. Кроме того, D-глюконат кальция непосредственно является лекарственным препаратом. D-глюкоза вследствие своей полифункциональности окисляется по-разному при действии разными окислителями (рис. 2). Используемые в химии углеводов окислители [39, 40] по характеру действия можно разделить на три основных типа: для избирательного окисления полуацетальной группы (1), гидроксильных групп (2) и расщепляющие α-гликольную группировку (3). Легче всего действию окислителей подвергается полуацетальная группа. При действии мягких окислителей расходует один моль-эквивалент кислорода с получением D-глюконовой кислоты.

Для селективного окисления D-глюкозы до D-глюконовой кислоты была разработана серия наноразмерных катализаторов на основе СПС и рутения (табл. 1). [28, 41]. Исследована кинетика окисления D-глюкозы при варьировании начальной концен-

Таблица 2

Каталитические свойства Ru-содержащих катализаторов на основе СПС (MN 270) в окислении D-глюкозы^{1а} [33]

№	Катализатор (см. состав в табл. 1)	Активность, кмоль/(моль с)	Селективность (конверсия), %
1	СПС-Ru (5% Ru)	0,8	98(92)
2	СПС-Ru (3% Ru)	1,0	99(94)
3	СПС-Ru (1% Ru)	1,2	~99(100)
4	СПС-Ru (0,3% Ru)	0,7	99(92)
5	СПС-Ru (0,1% Ru)	0,6	99(92)
	* ² Pt/C-5%	0,4	98(100)
	* ² Pd(5%)Bi(0/5%)/C	0,9	99(100)

^{*1} Реакцию проводили в воде (25 мл) при атмосферном давлении кислорода, 60 °С, скорости подачи кислорода $14 \cdot 10^{-6}$ м³/с, скорости перемешивания 1000 об/мин; время реакции $8,4 \cdot 10^3$ с, $C_{\text{кат}} = 1,2$ ммоль Ru/л, $C_0 = 0,44$ моль/л, $C_{\text{NaHCO}_3} = 0,44$ моль/л.
^{*2} Катализатор производства «Johnson Matthey».

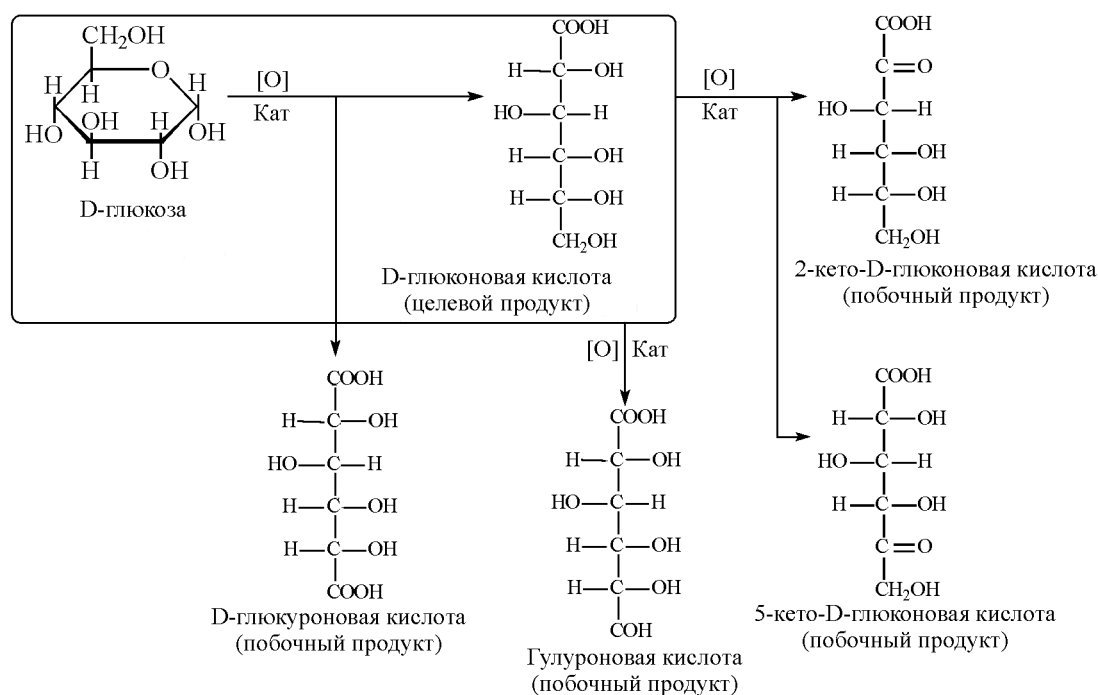


Рис. 2. Схема прямого каталитического окисления D-глюкозы до D-глюконовой кислоты

трации субстрата (C_0 , моль/л), концентрации катализатора ($C_{\text{кат}}$, моль/л) и температуры. Для всех наноразмерных катализаторов определены оптимальные условия (с достижением максимальной активности катализатора и селективности процесса): концентрации субстрата и катализатора, температура, концентрация подщелачивающего реагента, pH реакционного раствора, скорость подачи кислорода, интенсивность перемешивания.

В табл. 2 представлены данные по активности и селективности исследуемых каталитических систем (см. табл. 1) в сравнении с промышленными катализаторами окисления D-глюкозы до D-глюконовой кислоты. Активность рассчитывали как число молей исходного субстрата на моль каталитически активного металла в секунду. Из представленных данных видно, что для окисления D-глюкозы наиболее эффективен катализатор СПС-Ru (1 % Ru). Необходимо отметить, что промышленные катализаторы с более высоким содержанием активного металла, проявляют меньшую активность по сравнению с нанокаталитическими системами, что, вероятно, объясняется наноразмерным эффектом последних [33, 42]. Определенное содержание металла указывает на оптимальное соотношение металл:носитель: субстрат:растворитель при формировании каталитически активных центров.

Была исследована стабильность катализатора СПС-Ru (1 % Ru) в селективном окислении D-глюкозы. После 10 каталитических циклов окисления D-глюкозы с использованием наноразмерных катализаторов селективность процессов не изменилась, тогда как активность незначительно уменьшилась (на 1,2 %), что связано с небольшими механическими потерями катализатора. Промышленные аналоги в таких же условиях после 10-кратного использования показали снижение селективности до 12 % и потерю активности на 42 %. Полученные результаты свидетельствуют, что наноразмерные катализаторы перспективны для использования в технологических процессах промышленного масштаба в синтезе D-глюконовой кислоты, глюконата кальция и других препаратов на их основе.

Разработанные наноразмерные катализаторы не только вызывают научный интерес, но и практически перспективны, так как для них характерны сравнительно невысокие требования к чистоте используемого сырья и реактивов, простота аппаратного оформления и технологии процесса, высокий выход целевого продукта, экологическая безопасность и стабильность.

Селективность — главная проблема в парциальном гидрировании ацетиленовых спиртов до этиленовых, которые являются полупродуктами

производства витаминов А, Е и К [12, 43]. На рис. 3 представлена схема гидрирования длинноцепочечных ацетиленовых спиртов: 3,7-диметил-6-октен-1-ин-3-ола (дегидролиналола — ДГЛ, C_{10}), 2-метил-3-бутин-2-ола (диметилэтинилкарбинола, ДМЭК, C_5) и 3,7,11,15-тетраметил-1-гексадецин-3-ола, (дегидроизофитола — ДГИФ, C_{20}) до соответствующих спиртов с двойной связью: 3,7-диметил-1,6-октадиен-3-ола (линалола — ЛН), 2-метил-3-бутен-2-ола (диметилвинилкарбинола — ДМВК) и 3,7,11,15-тетраметил-1-гексэдецен-3-ола (изофитола — ИФ). Центральной задачей синтеза этиленовых спиртов ДМВК, ЛН, ИФ является селективное каталитическое гидрирование тройной связи ацетиленовых спиртов ДМЭК, ДГЛ, ДГИФ до двойной [44]. В случае неселективного проведения процесса, возможно образование нежелательных побочных продуктов (пентанола-3, дигидролиналола, дигидроизофитола) (см. рис. 3).

Pd-содержащие катализаторы на основе СПС (№ 6—10, табл. 1), были изучены в селективном гидрировании ацетиленовых спиртов C_5 , C_{10} , и C_{20} . Определены оптимальные условия селективного гидрирования тройной связи до двойной при варьировании таких параметров, как начальная концентрация субстрата (C_0 , моль/л), концентрация катализатора ($C_{\text{кат}}$, моль Me /л), температура, интенсивность перемешивания, давление водорода (табл. 3).

Из представленных данных видно, что во всех случаях наиболее эффективна каталитическая система СПС-Pd (0,1 % Pd), максимально активная и селективная в гидрировании ДМЭК, ДГЛ и ДГИФ. С увеличением длины цепи субстрата уменьшается активность и селективность, что, вероятно, объясняется возрастанием влияния стерического фактора с увеличением размера молекул. По сравнению с традиционными (№ 16, 17), наноразмерные катализаторы на основе СПС оказались более активны (в 2—4 раза) и селективны, свидетельствуя перспективность их использования в промышленном селективном гидрировании.

Серьезнейшая экологическая проблема — загрязнение водных ресурсов. Состояние двух третей водных источников не соответствует утвержденным нормативам, происходит опасное загрязнение подземных вод [46]. В городах не обеспечивается качественная очистка сточных вод. Причем, если бытовые сточные воды чаще удовлетворительно очищаются биологическими методами и фильтрацией

Таблица 3

Каталитические свойства Pd-содержащих катализаторов на основе СПС (МН 270) и промышленных катализаторов в реакции гидрирования ацетиленовых спиртов [29]^{*1}

№	Катализатор (состав см. в табл. 1)	Суб- страт	Селективность по целевому продукту, %	Активность ^{*2} , моль ЛН/ (моль Pd·с)
1	СПС-Pd (5 % Pd)	ДМЭК (C ₅)	97,5	9,8
2	СПС-Pd (3 % Pd)		96,3	10,4
3	СПС-Pd (1 % Pd)		97,2	12,9
4	СПС-Pd (0,3 % Pd)		98,4	19,0
5	СПС-Pd (0,1 % Pd)		98,5	27,0
6	СПС-Pd (5 % Pd)	ДГЛ (C ₁₀)	96,5	12,5
7	СПС-Pd (3 % Pd)		97,6	16,9
8	СПС-Pd (1 % Pd)		97,8	14,4
9	СПС-Pd (0,3 % Pd)		98,0	19,2
10	СПС-Pd (0,1 % Pd)		98,5	21,0
11	СПС-Pd (5 % Pd)	ДГИФ (C ₂₀)	97,5	2,3
12	СПС-Pd (3 % Pd)		95,2	2,5
13	СПС-Pd (1 % Pd)		96,0	5,6
14	СПС-Pd (0,3 % Pd)		97,2	7,8
15	СПС-Pd (0,1 % Pd)		97,5	10,3
16	Pd/Al ₂ O ₃ (0,5 % Pd) ^{*3}	ДМЭК (C ₅)	94,4	5,8
17	Pd/CaCO ₃ (2,0 % Pd) ^{*4}		95,3	4,7

^{*1} Реакцию проводили в толуоле (30 мл) при 960 качаниях в минуту, $p_{H_2} = 0,1$ МПа и 90 °С, $C_{кат} = 2,3 \cdot 10^{-4}$ моль Pd/л, и $C_0 = 0,44$ моль/л; отношение субстрат/каталитически активный металл = 1900/1.

^{*2} Активность рассчитана как число молей этиленового спирта (ДМЭК, ЛН, ИФ), образующегося в секунду на моль Pd.

^{*3} Катализатор производства Degussa.

^{*4} Катализатор производства «Johnson Matthey».

(эти методы давно разработаны и являются основными, применяемыми на всех городских очистных сооружениях), то промышленные сточные воды содержат много поллютантов, которые могут отравлять бактерии на городских очистных сооружениях [47]. Поэтому промышленные стоки требуют предварительной очистки перед сбросом их в городскую канализационную сеть. Ряд предприятий сбрасывают свои воды непосредственно в открытые водоемы. Биологические методы не позволяют очистить высококонцентрированные и сильно загрязненные воды до уровня ПДК, поэтому для их доочистки необходимо применять другие методы [48].

Фенол — один из наиболее опасных органических загрязнителей окружающей среды крайне токсичен [49], трудно деструктируем и значительно канцерогенен. Сточные воды промышленных предприятий — основной источник фенольных загрязнений. Методов деструкции фенола много (химические, физические, каталитические, электрокаталитические и т.п. [49—54]), однако большинство из них мало эффективно и характеризуется существенными недостатками: высокой стоимостью, неполнотой очистки, образованием большого числа побочных продуктов. В последнее время широкое распространение получили каталитические методы очистки сточных вод от фенольных примесей [49, 53]. Каталитическое окисление фенолов характеризуется достаточно большой индифферентностью катализатора к условиям процесса и невозможностью многократного его использования [51—54].

Наиболее перспективен метод очистки сточных вод от фенольных примесей — каталитическое окисление кислородом воздуха [55—57] обычно при 120—300 °С, 10—15 МПа на Fe-, Cu-, Ni-, Co-, Mn-, Ti-, Pt-катализаторах [55—61]. Наиболее изучены в окислении фенола и его гомологов Pt-катализаторы, нанесенные на разные носители: активированный уголь, γ -Al₂O₃, сибунит, TiO₂ [58, 59]. Несмотря на большое количество каталитических систем ни одна из них не позволяет в полной мере достичь необходимой степени очистки при мягких условиях (атмосферном давлении, температуре около 100 °С). Использование наноструктурированных катализаторов при жидкофазном

окислении фенола позволяет снизить температуру процесса до 80—120 °С и давление до атмосферного. Однако большинство этих катализаторов содержат металлы: Pt, Pd, Ru, Rh, Cu, Ni, что значительно увеличивает их стоимость [60, 61], и потому особое значение приобретает создание высокостабильных каталитических систем.

В ходе исследования каталитических свойств Pt-содержащих наноразмерных катализаторов на основе СПС (см. табл. 1) в процессе глубокого окисления фенола молекулярным кислородом методами высокоэффективной жидкостной хроматографии и хроматомасс-спектрометрии были установлены

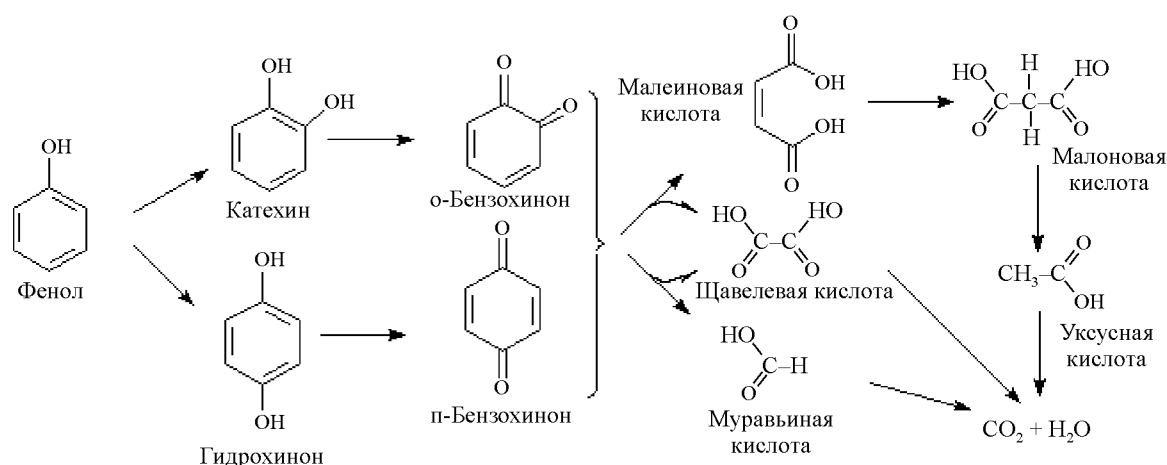


Рис. 4. Схема каталитического окисления фенола

основные (CO_2 и H_2O) и промежуточные (катехин, гидрохинон, о-бензохинон, п-бензохинон, малеиновая, малоновая, уксусная, щавелевая и муравьиная кислоты) продукты окисления (рис. 4). Отметим, что содержание промежуточных продуктов в процессе окисления не превышает 1,5 %.

В табл. 4 представлено сравнение каталитических свойств Pt-содержащих наноразмерных катализаторов на основе СПС (MN 270) с промышленными образцами в окислении фенола.

Таблица 4

Сравнение каталитических свойств Pt-содержащих катализаторов на основе СПС (MN 270) с промышленными образцами в окислении фенола [30]^{*1}

Катализатор	Активность, кмоль/(моль с)	S_{CO_2} , % (конверсия 100 %-ная)
СПС-Pt (5 % Pt)	1,6	65
СПС-Pt (3 % Pt)	4,6	86
СПС-Pt (1 % Pt)	7,3	97
СПС-Pt (0,3 % Pt)	6,1	92
СПС-Pt (0,1 % Pt)	5,8	91
Pt/C-5 % ^{*2}	1,2	61
Pt(1 %)/Al ₂ O ₃ ^{*3}	2,8	83

^{*1} При окислении фенола в водном растворе: концентрации: субстрата = 0,44 моль/л, катализатора 5,15 ммоль(Pt)/л, фракционный состав гранул катализатора 20–30 мкм, температура 95 °С, p_{CO_2} = 0,1 МПа, скорости: подачи кислорода 10 мл/с, мешалки 600 об/мин, растворитель – вода 0,02 л.

^{*2} Катализатор производства «Johnson Matthey».

^{*3} Катализатор производства «Degussa».

заторов на основе СПС (MN 270) с промышленными образцами в окислении фенола. Активность оценивали числом молей превращенного субстрата на моль активного металла в секунду. Селективность по CO_2 определяли по уменьшению количества общего углерода в реакционной смеси. Учитывая, что содержание углерода оценивалось по химическому показателю кислорода (ХПК), селективность, %, по CO_2 рассчитывали по формуле:

$$S_{\text{CO}_2} = 100 \cdot (\text{ХПК}_0 - \text{ХПК}_{\text{ост}}) / \text{ХПК}_0,$$

где ХПК_0 и $\text{ХПК}_{\text{ост}}$ — химические показатели кислорода соответственно в начальный момент и в конце процесса.

На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что катализатор СПС-Pt (1 % Pt) наиболее активен и селективен (97 % по CO_2) в серии синтезированных и изученных Pt-катализаторов.

Стабильность каталитической системы является одной из важнейших характеристик при внедрении катализаторов в промышленность. Поэтому исследовалась стабильность наиболее активной каталитической системы СПС-Pt (1 % Pt), при ее многократном использовании. Данный катализатор оказался высокостабильным при пятикратном использовании: его каталитическая активность не снижалась, при сохранении селективности 97 % и 100 %-ной конверсии [30]:

Число каталитических циклов	2	3	5
Активность, кмоль/(моль·с)	7,3	7,1	7,2

Одними из основных и наиболее опасными загрязнителями водных источников являются нитраты. Повышенная доза этих соединений в организ-

ме человека может привести к летальному исходу, меньшие дозы вызывают угнетенность, депрессии, раздражимость. Именно нитраты взаимодействуют с гемоглобином, лишая красные кровяные тельца возможности питать кислородом клетки тела. В результате нарушается обмен веществ, снижается способность организма противостоять болезням [62].

Дешевые способы очистки воды — биохимическая очистка и фильтрация — не могут снизить концентрацию нитратов и подготовить ее к использованию [63]. Необходимы улучшенные химические и, в первую очередь, современные каталитические технологии удаления нитратов из водных источников. Известны [64—67] несколько электрокаталитических, а также каталитических способов удаления нитратов из сточных и грунтовых вод.

Очистка питьевых и сточных вод гидрированием в присутствии модифицированных биметаллических Pd-содержащих гетерогенных катализаторов — наиболее перспективный метод их денитрофикации. Однако его широкое внедрение требует всесторонних физико-химических исследований с целью экономической, экологической и технологической оптимизации.

Аналитическое сопровождение при изучении процессов каталитической денитрофикации базируется на использовании количественных потенциометрических методов [64], которые позволяют исследовать реакции гидрирования непосредственно в реакторе *in situ*.

Анализ публикаций [65—67] и результаты физико-химических исследований показывают, что восстановление нитрат-иона водородом на биметаллическом катализаторе в растворе идет преимущественно по схеме, представленной на рис. 5.

Наиболее приемлемым с экологической точки зрения представляется восстановление нитратов водородом до молекулярного азота (верхняя и

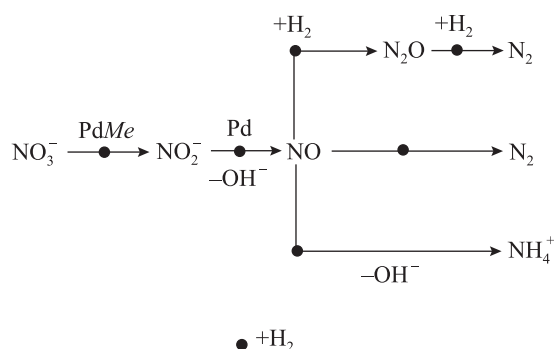


Рис. 5. Схема реакции восстановления нитрат-иона на биметаллическом Pd-катализаторе

центральная ветви). Напротив, реакция, иллюстрируемая нижней ветвью, сопровождается образованием нежелательного продукта — гидроксида аммония. Потенциометрический метод при использовании двух разных электродных систем дает возможность анализировать содержание исходного реагента (нитрат-иона) [64] и наблюдать за изменением кислотности среды, что позволяет не только устанавливать кинетические закономерности процесса (например, скорость денитрофикации), но и судить о его механизме, поскольку при образовании гидроксида аммония повышается pH по сравнению с реакциями, идущими до образования молекулярного азота.

Для выявления оптимальной каталитической системы денитрофикации были синтезированы и исследованы моно- и биметаллические Pd-нанокатализаторы на основе γ - Al_2O_3 , а также наночастиц металлов, импрегнированных в поры полимерной матрицы СПС (табл. 5). С учетом высокой каталитической активности Pd-катализаторов на основе СПС в реакции селективного гидрирования (см. табл. 4) предполагали такую же их эффективность в восстановлении нитратов молекулярным водородом. Из анализа литературных данных следует, что для

Таблица 5

Исследование каталитических свойств моно- и биметаллических Pd-нанокатализаторов в процессе восстановления нитрат-иона молекулярным водородом [69]^{*1}

Катализатор ^{*2}	Pd, мас. %	Активность, кмоль NO_3^- / (мольPd·с)	Степень конверсии, %
Pd/ γ - Al_2O_3	0,5	0,9	75
Pd-Zn(1:3)/ γ - Al_2O_3	0,5	1,0	84
Pd-Cu(4:1)/ γ - Al_2O_3	0,5	1,2	91
Pd-Cu(4:1)/ γ - Al_2O_3	1,5	1,5	99
Pd-Sn(4:1)/ γ - Al_2O_3	1,5	1,2	87
Pd-хитозан/ γ - Al_2O_3	0,37	0,8	69
Pd-Zn(1:3)/СПС	0,5	0,7	81
Pd-Cu(4:1)/СПС	1,5	0,8	85

^{*1} Условия восстановления нитрат-иона молекулярным водородом в водном растворе (30 мл): концентрация нитрат-иона $C_0 = 1,6 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $C_{\text{кат}} = 4,4 \cdot 10^{-3}$ моль(Pd)/л, 20 °С, 600 качаний в минуту, $p_{\text{H}_2} = 0,1$ МПа.

^{*2} Получали сорбцией соответствующих прекурсоров на носители.

создания селективных катализаторов необходимо ввести систему металлы-модификаторы (Zn, Cu, Sn). Физико-химическое исследование разработанных катализаторов показало, что природа носителя существенно влияет на формирование наночастиц активного металла. По результатам ПЭМ Pd-катализаторы на основе γ -Al₂O₃ (как моно- так и биметаллические) содержат 3,5–3,8-нм Pd-наночастицы. Результаты электронной микроскопии образца Pd-хитозан/ γ -Al₂O₃ показали наличие Pd-наночастиц порядка 2,5 нм [68]. Согласно данным ПЭМ в образцах Pd–Zn(1:3)/СПС и Pd–Cu(4:1)/СПС формируются крупные наночастицы среднего диаметра 24,3 и 15,1 нм, как и в катализаторах с монометаллическими Pd-наночастицами (см. табл. 1).

Из представленных результатов (см. табл. 5) видно, что оптимальная каталитическая система — Pd–Cu(4:1)/ γ -Al₂O₃ (1,5 % Pd) высокоактивна и конверсионна. Pd-катализаторы на основе СПС не обеспечивают высокую каталитическую эффективность в восстановлении нитрат-ионов, что, вероятно, объясняется низким сродством субстрата к гидрофобной полимерной матрице носителя.

Заключение

Из представленных данных видно, что формирование Pt-, Ru-, Pd-наночастиц в порах СПС позволяет получить активные, стабильные и селективные нанокатализаторы для ряда важнейших процессов, использующихся в синтезе витаминов, пищевых добавок, лекарственных веществ, а также для решения проблемы загрязнения водных ресурсов высокотоксичными соединениями.

Результаты физико-химического анализа методами РФА, РФЭС, ПЭМ показали, что размер образующихся металлосодержащих наночастиц зависит во-первых, от пористой структуры полимерной матрицы, которая осуществляет контроль за ростом частиц; во-вторых, от природы исходного прекурсора металла, который может проявлять разное сродство к полимерной матрице; в-третьих, от условий синтеза наночастиц.

Средний размер наночастиц на основе Pt и Ru или их смесей составил 1–2 нм, Pd-наночастиц — до 35,6 нм, что объясняется плохой совместимостью полярного Na₂PdCl₄ с СПС.

Изучение каталитических свойств наночастиц благородных металлов показало перспективность применения этих систем в реакциях окисления мо-

носахаридов (на примере D-глюкозы), селективного гидрирования ацетиленовых спиртов C₅, C₁₀, C₂₀ в синтезе полупродуктов витаминов С, А, Е и К, лекарственных веществ, а также в процессах окислительной деструкции фенола и восстановительной денитрофикации нитратов для очистки сточных и природных вод. Использование наноразмерных катализаторов в промышленном масштабе позволит увеличить выход продукта и улучшить экологическую безопасность производств.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ и Российского фонда фундаментальных исследований

Литература

1. Fendler J.H. Nanoparticles and Nanostructured Films: Preparation, Characterization and Applications. New-York: Wiley-VCH, 1998.
2. Wieckowski A., Savinova E.R., Vayenas C.G. Catalysis and Electrocatalysis at Nanoparticle Surfaces, Inc. New York, N. Y., 2003.
3. Schmid G. Nanoparticles: From Theory to Application, Weinheim:Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2004.
4. Somorjai G.A., Contreras A.M., Montano M., Rioux R.M. // Proc. Nat. Acad. Sci. 2006. Vol.103. P. 10577.
5. Astruc D., Lu F., Aranzaes J.R. // Angew. Chem. Int. Ed. 2005. Vol.44. P. 7852.
6. Mueller C., Nijkamp M.G., Vogt D. // European Journal of Inorganic Chemistry. 2005. Vol. 20. P. 4011.
7. Bronstein L.M. in: H.S. Nalwa (Ed.), Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, APS, Stevenson Ranch, CA, 2004. P. 193.
8. Сеттерфилд Ч. Практический курс гетерогенного катализа. М.: Мир, 1984.
9. Губин С.П., Юрков Г.Ю., Катаева Н.А. Наночастицы благородных металлов и материалы на их основе. М.: Мир, 2006.
10. Сергеев Г.Б. Нанохимия. М.: КДУ, 2007.
11. Бронштейн Л.М., Сидоров С.Н., Валецкий П.М. // Успехи химии 2004. Т. 73. С. 542.
12. Bronstein L.M., Matveeva V.G., Sulman E.M. Nanoparticulate Catalysts Based on Nanostructured Polymers in Nanoparticles and Catalysis (Ed. D. Astruc) Weinheim: Wiley-VCH, 2007.
13. Groeschel L., Haidar R., Beyer A., Reichert K.-H., Schomaecker R. // Catalysis Letters 2004. Vol. 95. P. 67.
14. Groeschel L., Haidar R., Beyer A., Coelfen H., B. Frank B., Schomaecker R. // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2005. Vol.44. P.9064.

15. Liu Z., Wang X., Wu H., Li C. // J. Colloid Interface Sci. 2005. Vol. 87. P. 604.
16. Tsyurupa M.P., Davankov V.A. // J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 1980. Vol. 1. P.1399.
17. Davankov V.A., Tsyurupa M.P. // React. Polym. 1990. Vol. 13. P. 27.
18. Пастухов А.В. Физико-химические свойства и структурная подвижность сверхсшитых полистиролов. Автореф. ... дис. степени докт. хим. наук. М.: ИНЭОС РАН, 2009.
19. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. М.: Академкнига, 2004.
20. Bonrath W., Eggersdorfer M., Netscher T. // Catalysis Today. 2007. Vol. 121. P. 45.
21. Клабуновский Е.И. // Успехи химии. 1996. Т. 65. С. 350.
22. Kagan H.B., Dang T.-P. // J. Am. Chem. Soc. 1972. Vol. 94. № 18. P. 6429.
23. Noyori, R. Stereocontrolled Organic Synthesis. Ed., Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1994.
24. Karski S., Paryjczak T., I. Witonska I. // Kinetics and Catalysis. 2003. Vol. 44. P. 618.
25. Broennimann C., Bodnar Z., Aeschimann R., Mallat T., Baiker A. // J. Catal. 1996. Vol. 16. P. 720.
26. Besson M., Gallezot P. // Catal. Today. 2003. Vol. 81. P. 547.
27. Sidorov S., Volkov I., Davankov V. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2001/ Vol. 123. P. 10502.
28. Bronstein L., Goerigk G., Kostylev M. et al. // J. Phys. Chem. B 2004. Vol. 108. P. 18234.
29. Doluda V.Y., Sulman E.M., Sulman M.G. et al. // Chemical Engineering Journal. 2007. Vol. 134. P. 256.
30. Sulman E.M., Matveeva V.G., Doluda V.Y., Sidorov A.I., Lakina N.V., Bykov A.V., Sulman M.G., Valetsky P.M., Kustov L.M. et al. // Journal of Applied Catalysis B: Environmental. 2010. Vol. 94. P. 200.
31. Beamish F.E. The analytical chemistry of the noble metals, Oxford, London, Edinburgh, New York, Toronto, Paris, Frankfurt, 1966.
32. Гинзбург С.И., Езерская Н.А., Прокофьева И.В., Федоренко Н.В., Шленская В.И., Бельский Н.К. Аналитическая химия платиновых металлов. М.: Наука, 1972.
33. Sulman E., Doluda V., Dzwigaj S. et al. // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2007. Vol. 278. P. 112.
34. Mallat T., Baiker A. // Chem. Rev. 2004. Vol. 104. P. 3037.
35. Шнайдман Л.О. Производство витаминов. М.: Пищевая промышленность, 1973.
36. Березовский В.М. Химия витаминов., Пищевая промышленность, Москва, 1973.
37. Матвеева В.Г., Сульман Э.М., Сульман М.Г. // Катализ в промышленности. 2002. № 5. С. 50.
38. Comotti, M., Della Pina C., Falletta E., Rossi M. // J. Catal. 2006. Vol. 244. P. 122.
39. Кочетков Н.К., Бочко А.Ф., Дмитриев Б.А. и др. Химия углеводов. М.: Химия, 1967.
40. Голодец И. Гетерогенно-каталитическое окисление органических веществ. Киев: Наукова думка, 1978.
41. Сегреев Г.Б. // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И.Менделеева). 2002. Т. XLVI. № 5. С.
42. Бухтияров В.И., Слинько М.Г. // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 2. С. 167.
43. Mercier C., Chabardes P. // Pure & Appl. Chem. 1994. Vol. 66. P. 1509.
44. Пак А.М., Сокольский Д.В. Селективное гидрирование непредельных оксосоединений. Алма-Ата: Наука, 1983.
45. Sulman E.M. // Rus. Chem. Rev. 1994. № 63. P. 923.
46. Новиков Ю.В. Экология, окружающая среда и человек. М.: Фаир, 1999
47. Chen C.Y., Lu C.L. // Sci. Total Environ. 2002. Vol. 289. № 1-3. P. 123.
48. СанПиН 2.1.4.1074-01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. М: Министерство здравоохранения РФ, 2001.
49. Демедюк В.И., Ткаченко С.Н., Махов Е.А. и др. // Катализ в промышленности. 2003. № 6. С. 42.
50. Wu Qiang, Hu Xijun, Yue Po-lock // Chemical Engineering Science. 2003. № 58. С. 923.
51. Rogers K.R. и др. Electrochimica Acta. 2000. № 45. С. 4373.
52. Keisuke Ikehata, James A. // Biotechnol. Prog. 2000. № 16. С. 533.
53. Давыденко Т.И. Прикладная биохимия и микробиология. 2004. № 6. С. 625.
54. Shin-Cheng Tzeng, Yeuk-Chueng Liu // Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic. 2004. № 32. С. 7.
55. Qiang Wu, Xijun Hu, Po-lock Yue // Chemical Engineering Science. 2003. № 58. С. 923.
56. Quintanilla A., Casas J., Zazo J., Mohedano A., Rodrigues F. // J. Applied Catalysis B: Environmental. 2006. № 62. С. 115.
57. Таран О.П., Полянская Е.М., Огородникова О.Л. и др. // Катализ в промышленности. 2010. № 6. С. 48.
58. Herrerias C. I., Zhang T.Y., Li C.J. // Tetrahedron letters. 2006. № 47. С. 13.
59. Massa P., Ivorra F., Haure P. // Catalysis Letters. 2005. № 101. С. 201.
60. Srinivas D., Sivasanker S. // Catalysis surveys from Asia. 2003. № 7. С. 121.

61. Santos A., Yustos P., Quintanilla A. // Topics in Catalysis. 2005. № 33. С. 191.
62. Марри Р., Греннер Д., Мейес П. Биохимия человека. М.: Мир, 2004.
63. Захватаева Н.В., Шеломков А.С., Васильев Т.В. Проекты развития инфраструктуры города. Вып. 3. Водные системы и благоустройство городской среды // Сб. науч. тр. М.: Изд-во Прима-Пресс-М, 2003.
64. Moorcroft M.J., Dawis J., Compton R.G. // Talanta. 2001. Vol. 54. P. 785.
65. Prüsse U., Vorlop K.-D. // Chem Kon. 1996. Ed. 3. № 2. S. 62.
66. Gauthard F., Epron F., Barbier J. // Journal of Catalysis. 2003. Vol. 220. P. 182.
67. Prüsse U., Vorlop K.-D. // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2001. Vol. 173. P. 313.
68. Tsvetkova I.B., Bronstein L.M., Sidorov S.N. et al. // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. Vol. 276, Iss. 1-2. 2007. P. 116.
69. Гавриленко А.В., Сульман Э.М. Изв. вузов «Химия и химическая технология». 2005. Т. 48. № 6. С. 105.

УДК 661.723.2/8 : 66.097

КАТАЛИЗ В ХЛОРОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

© 2011 г. Ю.А. Трегер,
М.Р. Флид

000 «Научно-исследовательский инженерный центр «Синтез», Москва

Введение

Соединения, образующиеся в хлорорганическом синтезе, являются продуктами комплексной переработки поваренной соли, при электролизе которой получают хлор, и нефти или природного газа — исходных субстанций для получения органических продуктов. При этом масштабы потребления хлора следует строго соотносить с объемами потребления каустической соды, образующейся наряду с хлором в процессе электролиза.

Объем производства хлора в мире в 2010 г. составил 50 млн т, в том числе в России — 1 млн т, 60—70 % произведенного хлора используется в химической промышленности, в основном в производстве продуктов хлорорганического синтеза.

Потребление хлора, тыс. т (% от общего выпуска хлора), на производство хлорорганических продуктов в России:

Год	2003	2008	2009
Всего.....	~700,0 (~70,0)	800,0 (70,0)	657,0 (65,0)
В том числе:			
винилхлорид			
и дихлорэтан	350,0 (35,0)	390,0 (34,4)	352,0 (34,8)
хлорметаны	170,0 (17,0)	195,0 (17,2)	174,0 (17,2)
хлорированные растворители.....	70,0 (7,0)	64,0 (5,6)	32,0 (3,2)
(перхлорэтилен, трихлорэтилен)			
эпихлоргидрин.....	75,0 (7,5)	99,8 (8,8)	51,7 (4,6)
хлорпарафины	— (—)	21,0 (1,8)	20,0 (2,0)

Наиболее крупными «потребителями» хлора: винилхлорид и поливинилхлорид, эпихлоргидрин, хлорметаны, перхлорэтилен, хлорпарафины. Масштабы производства и потребления этих продуктов в мире исчисляются сотнями тысяч и миллионами тонн в год.

В табл. 1 представлены данные по мощностям и объемам производства хлорорганических продуктов в России, указывающие на то, что производс-

Трегер Ю.А. — докт. хим. наук, профессор, генеральный директор.
Тел.: (495) 936-88-41. E-mail: treger_ihf@mtu-net.ru.

Флид М.Р. — докт. тех. наук, зам. генерального директора по научно-технической работе. Тел.: (495) 434-85-44. E-mail: MFliid@yandex.ru.