

В.Ю. Долуда, В.А. Стригина, В.Г. Матвеева, Н.В. Лакина, Э.М. Сульман

Валентин Юрьевич Долуда (✉), Виктория Александровна Стригина, Валентина Геннадьевна Матвеева, Наталия Валерьевна Лакина, Эсфирь Михайловна Сульман
Кафедра биотехнологии и химии, Тверской государственный технический университет,
наб. Афанасия Никитина, д. 22, Тверь, Российская Федерация
E-mail: doludav@tstu.tver.ru (✉), vstrigina@yandex.ru, matveeva@science.tver.ru, sulman@online.tver.ru

СИНТЕЗ Pd-СОДЕРЖАЩЕГО СВЕРХСШИТОГО ПОЛИСТИРОЛА И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ В ГИДРИРОВАНИИ ФУРФУРОЛА

В статье представлены результаты изучения физико-химических и каталитических свойств наночастиц Pd, синтезированных в матрице сверхсшитого полистирола различными методами, позволяющими получать частицы Pd различных размеров. Полученные образцы были исследованы методами хемосорбции водорода, сорбции азота, рентгенофлуоресцентного анализа, также образцы были протестированы в реакции каталитического гидрирования фурфурола. Полученные результаты позволили определить зависимость активности катализаторов от их структурных характеристик.

Ключевые слова: палладий, фурфурол, фурфуриловый спирт, сверхсшитый полистирол, гидрирование

V.Yu. Doluda, V.A. Strigina, V.G. Matveeva, N.V. Lakina, E.M. Sulman

Valentin Yu. Doluda (✉), Viktoriya A. Strigina, Valentina G. Matveeva, Natalia V. Lakina, Esfir M. Sul'man
Department of Biotechnology and Chemistry, Tver State Technical University,
Afanasiy Nikitin Naberezhnaya, 22, Tver, Russia
E-mail: doludav@tstu.tver.ru (✉), vstrigina@yandex.ru, matveeva@science.tver.ru, sulman@online.tver.ru

SYNTHESIS OF Pd-CONTAINING HYPERCROSSLINKED POLYSTYRENE AND RESEARCH OF ITS CATALYTIC PROPERTIES FOR FURFURAL HYDROGENATION

In this paper the results were presented on the study of physical-chemical and catalytic properties of Pd nanoparticles synthesized in hypercrosslinked polystyrene matrix with various methods allowing to obtain Pd particles of different sizes. Obtained samples were studied with the methods of chemisorption of hydrogen, nitrogen adsorption, X-ray photoelectron spectroscopy. Synthesized catalysts were tested in the reaction of catalytic furfural hydrogenation. The dependence of the catalysts activity on their structural characteristics was determined.

Key words: palladium, furfural, furfuryl alcohol, hypercrosslinked polystyrene, hydrogenation

ВВЕДЕНИЕ

Направленный синтез каталитически активных наночастиц с необходимыми структурно-морфологическими характеристиками является важной задачей современного катализа, в связи с возможностью варьирования активности и селективности синтезируемых катализаторов [1-3]. В

настоящее время существует несколько подходов направленного синтеза наночастиц на поверхности органических и неорганических носителей, среди которых можно выделить физические и химические методы синтеза наночастиц [3]. Физические методы направленного синтеза наночастиц включают вакуумное испарение металлов с по-

следующим масс-спектрометрическим разделением синтезированных наночастиц, что требует использования сложных и дорогостоящих комплексов. Химические методы направленного синтеза наночастиц отличаются простотой аппаратного и технологического исполнения. Однако направленный химический синтез наночастиц на поверхности различных органических и неорганических носителей является недостаточно изученным и требует к себе повышенного внимания.

Гидрирование фурфурола является важным каталитическим процессом [4, 5] синтеза фурфурилового спирта. Фурфуриловый спирт используется в качестве реагента для получения пластических масс, клеевых составов, фармацевтических препаратов и т.п.

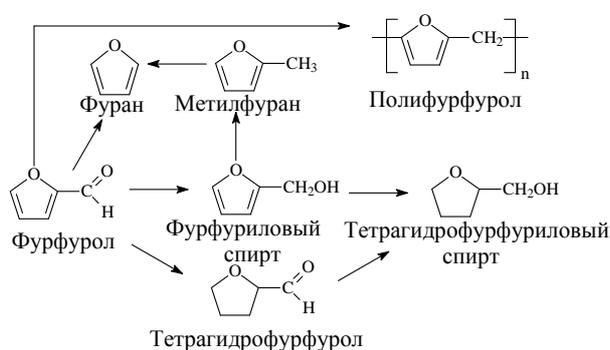


Рис. 1. Схема каталитического гидрирования фурфурола
Fig. 1. Scheme of catalytic furfural hydrogenation

Каталитическое гидрирование фурфурола сопровождается образованием большого количества разнообразных побочных соединений (рис. 1), что значительно снижает селективность процесса. На сегодняшний день гидрирование фурфурола проводится с использованием Pt, Pd, Rh, Ru, Cu, Zn, Co содержащих катализаторов [4, 5]. Направление реакции каталитического гидрирования существенно зависит от структуры и свойств катализатора, поэтому изучение влияния свойств и структуры синтезируемых катализаторов на процесс гидрирования фурфурола является необходимым этапом разработки эффективной технологии получения фурфурилового спирта.

МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Методика синтеза катализаторов

Синтез катализаторов с теоретическим содержанием Pd 3 мас.% проводился следующим образом: 0,26 г тетрахлорпаладата натрия растворяли в 100 мл дистиллированной воды, полученный раствор вносили в трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником и магнитной мешалкой. В колбу добавляли 3 г сверхсшитого полистирола (СПС) марки MN-100 (Purolite, Ве-

ликобритания). Производили перемешивание в течение 3 ч, после чего к колбе подключали холодильник и вакуумный насос. Для первого образца производилась отгонка воды из суспензии катализатора в течение 15 мин (установленная мощность нагревателя 0,6 кВт), для второго образца отгонка растворителя осуществлялась в течение 30 мин (установленная мощность нагревателя 0,3 кВт), для третьего образца катализатора отгонка воды осуществлялась под вакуумом при 25 °С в течение 4 ч. Удаление влаги из четвертого образца осуществляли в открытой выпарной чашке на воздухе в сушильном шкафу при 25 °С в течение суток. В дальнейшем катализаторы высушивались при 105 °С и обрабатывались водородом при 300 °С. Были получены следующие образцы катализаторов: СПС-Pd-1, СПС-Pd-2, СПС-Pd-3, СПС-Pd-4.

Методика исследования хемосорбции водорода

Определение площади металлической поверхности катализаторов основано на измерении количества водорода, пошедшего на восстановление поверхностного оксидного слоя катализаторов. Для проведения исследования был использован анализатор хемосорбции газов Chemosorb 4580, 0,1г катализатора помещали в кварцевую кювету и продували аргоном со скоростью 10 мл/мин в течение 4 ч при температуре 300 °С, после охлаждения образца до температуры 25 °С производилась подача 15 импульсов (10 мл) реакционной смеси газов 10 об.% водорода в аргоне. Количество поглощенного газа определялось по изменению теплопроводности газов с использованием предварительно рассчитанной калибровочной прямой. Количество водорода было пересчитано в количество поверхностно восстановленных атомов палладия и их площадь поверхности.

Определение общей площади поверхности катализаторов методом низкотемпературной сорбции азота

Изотерма адсорбции азота была построена при помощи волюмометрического метода с использованием анализатора сорбции газов Beckmancoulter. Для проведения анализа 0,1 г образца катализатора помещали в кювету аппарата и продували гелием в течение 30 мин для предварительной очистки поверхности катализатора. Затем в кювету подавали азот для проведения сорбции, количество адсорбированного азота определялось по падению давления в аналитической кювете. Расчет общей площади поверхности катализатора и площади микропор производился с использованием модели Т-графика.

Рентгенофлуоресцентный анализ

Содержание Pd определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа. Измерения проводили на РФА-анализаторе Spectroscanmax. Был использован родиевый анод с $l = 0,615 \text{ \AA}$; напряжение на аноде 30 кВ и сила тока 30 мА, время накопления сигнала 300 с. Режим съемки: кристалл анализатор – LiF (200), $2d = 4,028 \text{ \AA}$; рентгеновская трубка – Rh, $l = 2.291 \text{ \AA}$; детектор – сцинтилляционный счетчик; коллиматор – $0,15^\circ$; набор импульсов в точке – 100 с; количество измерений интенсивности в точке – 3. Для определения содержания Pd была приготовлена серия стандартных образцов Pd-содержащего СПС путем смешения 0,01-0,2 г СПС и 10-20 мг тетрахлорпалладата натрия.

Методика гидрирования фурфурола

Реакцию гидрирования фурфурола проводили в термостатируемом реакторе периодического действия Part 4561 (рис. 2). Реактор 1 снабжен нагревательной рубашкой 6, охлаждающим змеевиком, метало-керамическим фильтром в линии отбора проб, камерой насыщения 2 (для удаления растворенного воздуха из жидкой фазы перед гидрированием). Эффективный объем жидкости в реакторе составляет 125 мл (общий объем 300 мл). Реактор оснащен барботирующей мешалкой для обеспечения эффективного диспергирования газа и жидкой фазы. Скорость перемешивания составляла 600 об/мин.

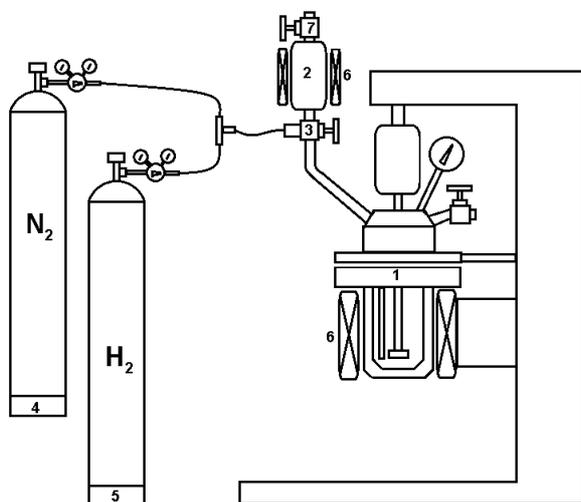


Рис. 2. Установка каталитического гидрирования (1- реактор высокого давления, 2 – камера насыщения, 3- трехходовой кран, 4 – баллон с азотом, 5 – баллон с водородом, 6 – электрический нагреватель, 7-кран)

Fig. 2. Set-up of catalytic hydrogenation (1- high pressure reactor, 2 - saturation camera, 3- three-way valve, 4 - nitrogen cylinder, 5 - hydrogen balloon 6 - electric heater, 7-tap)

Катализатор в количестве 0,5 г в виде водной суспензии объемом 75 мл помещали в реактор. Фурфурол объемом 50 мл, насыщенный во-

дородом в камере насыщения, передавливался в реактор, при этом давление водорода и температуру доводили до рабочих параметров. Гидрирование фурфурола проводили при давлении водорода 50 кг/см^2 и температуре 140°C в течение 6 ч.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

По результатам РФА анализа можно судить о практически одинаковом содержании палладия во всех синтезированных образцах (табл. 1). По данным адсорбции азота образцы катализаторов характеризуются значительно меньшими значениями площади поверхности по сравнению с исходным полимером (табл. 1). Площадь поверхности микропор уменьшается на 45-55%, а площадь поверхности мезо и макропор уменьшается на 60-75%, что указывает на формирование частиц как в микро, так и в мезопорах полимера.

Таблица 1

Физико-химические характеристики синтезированных катализаторов

Table 1. Physical-chemical parameters of synthesized catalysts

Образец	C(Pd), мас. %	$S_{\text{микро}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	$S_{\text{общ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	S_{Pd} , $\text{м}^2/\text{г}$	D_{Pd} , НМ
СПС	-	1230	1580	-	-
СПС-Pd-1	2,68	550	630	4,1	1,8
СПС-Pd-2	2,75	580	670	2,7	5,4
СПС-Pd-3	2,72	615	720	1,6	9,8
СПС-Pd-4	2,69	630	750	0,8	15,9

Площадь поверхности наночастиц палладия составила $0,8 \square 4,1 \text{ м}^2/\text{г}$, что соответствует размерам частиц палладия $1,8 \square 15,9 \text{ нм}$. Полученные данные (табл. 1) показывают, что увеличение средних размеров наночастиц Pd в ряду образцов СПС-Pd-1-СПС-Pd-4 коррелирует с увеличением времени упаривания раствора в процессе синтеза катализатора.

Тестирование образцов катализаторов в реакции каталитического гидрирования фурфурола показало увеличение конверсии фурфурола с 24% до 98% и селективности образования фурфурилового спирта с 35% до 64% (табл. 2). Увеличение активности катализаторов в процессе гидрирования фурфурола коррелирует с увеличением активной поверхности металла в образцах катализатора (табл. 1). Высокая конверсия фурфурола для образца СПС-Pd-1 может быть объяснена наибольшей площадью поверхности Pd в данном образце катализатора. Повышение селективности процесса образования фурфурилового спирта (табл. 2), может быть объяснено увеличением скорости гидрирования фурфурола.

Таблица 2
Результаты тестирования синтезированных катализаторов

Table 2. The results of tests of synthesized catalysts

Образец	Конв., %	Сел., %
СПС-Pd-1	98	64
СПС-Pd-2	65	54
СПС-Pd-3	48	42
СПС-Pd-4	24	35

ВЫВОДЫ

Экспериментально полученные данные по синтезу металлических наночастиц палладия в мат-

рице сверхсшитого полистирола свидетельствуют о возможности получения наночастиц палладия со средним диаметром от 1,8 нм до 15,9 нм, площадь активной поверхности составила $0,8 \square 4,1 \text{ м}^2/\text{г}$. Использование синтезированных образцов в качестве катализаторов гидрирования фурфурола позволило повысить как конверсию фурфурола с 24 до 98%, так и селективность процесса образования фурфурилового спирта с 35 до 64%.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 14-08-00755.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Кравченко А.В., Меркин А.А., Рязанов М.А., Улитин М.В., Филиппов Д.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 2. С. 60-63.
2. **Лефедова О.В., Меркин А.А., Романенко Ю.Е.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57. Вып. 6. С. 68-73.
3. **Busca G.** Heterogeneous catalytic materials, solid state chemistry, surface chemistry and catalytic behavior. Amsterdam: Elsevier. 2014. 465 p.
4. **Lesiak M., Binczarski M., Karski S., Maniukiewicz W., Rogowski J., Szubiakiewicz E., Berlowska J., Dziugan P., Witońska I.** // J. Mol. Catal. A: Chemical. V. 395. P. 337-348.
5. **Яковлев И.С.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57. Вып. 9. С. 29-32.

REFERENCES

1. **Kravchenko A.V., Merkin A.A., Ryazanov M.A., Ulitin M.V., Fillipov D.V.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 2. P. 60-63 (in Russian).
2. **Lefedova O.V., Merkin A.A., Romanenko Yu.E.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2014. V. 57. N 6. P. 68-73 (in Russian).
3. **Busca G.** Heterogeneous catalytic materials, solid state chemistry, surface chemistry and catalytic behavior. Amsterdam: Elsevier. 2014. 465 p.
4. **Lesiak M., Binczarski M., Karski S., Maniukiewicz W., Rogowski J., Szubiakiewicz E., Berlowska J., Dziugan P., Witońska I.** // J. Mol. Catal. A: Chemical. V. 395. P. 337-348.
5. **Doluda V.Yu., Strigina V.A., Sulman M.G., Sulman E.M., Yakovlev I.S.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2014. V. 57. N 9. P. 29-32 (in Russian).

Поступила в редакцию 28.09.2015

Принята к печати 02.03.2016