

УДК 544.478.02+03

DOI 10.26456/vtchem2021.3.6

ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ СВЕРХСШИТОГО ПОЛИСТИРОЛА ДЛЯ СОЗДАНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ

А.А. Дмитриева¹, Е.О. Щипанская¹, А.А. Степачёва²,
М.А. Монжаренко², М.Е. Маркова², М.Г. Сульман², В.Г. Матвеева²

¹Тверской государственный университет, г. Тверь

²Тверской государственный технический университет, г. Тверь

Нанесенные наноразмерные катализаторы широко используются в различных процессах химической технологии. При этом особые требования предъявляются к носителю, используемому при синтезе катализаторов. Сверхсшитые полимеры являются перспективными носителями, однако зачастую не имеют требуемых свойств (например, кислотности). Для придания дополнительных свойств возможно модифицировать поверхность полимеров различными веществами или функциональными группами. В данной работе проведено исследование способов модификации и веществ-предшественников кремнийсодержащей фазы для модификации поверхности сверхсшитого полистирола диоксидом кремния.

Ключевые слова: *сверхсшитый полстирол, диоксид кремния, носители катализаторов.*

Каталитические технологии широко применяются в разных отраслях: химической, пищевой промышленности, энергетике, деревообработке, фармацевтике. Катализаторы применяются в 70-80% всех химических процессов. Основной объем производимых в мире катализаторов используется для ускорения процессов синтеза химических веществ. В последние годы также растет потребность в так называемых экологических катализаторах (катализаторах на инертных носителях, катализаторах, содержащих благородные металлы и т.д.). В последнее время все больше внимания уделяется наноразмерным катализаторам.

Наноразмерные металлические частицы зачастую являются нестабильными и склонны к агрегации или спеканию при температурах многих каталитических процессов. По этой причине для получения промышленных катализаторов используются различного рода стабилизаторы структуры или частицы активной фазы вводятся в поры инертного носителя. В качестве носителей могут использоваться любые материалы, являющиеся термически устойчивыми и химически

инертными [1]. На сегодняшний день в промышленности «металл/носитель» – самый распространенный тип катализаторов [2]. Нанесенные катализаторы, в которых активный компонент и носитель катализируют разные реакции общего химического процесса, называют бифункциональными. Как правило, они состоят из носителя кислотного типа с нанесенным на него металлом – катализатором гемолитических реакций. Такие катализаторы нашли широкое применение в различных процессах химического и нефтехимического синтеза (реакции Фриделя-Крафтса, гидроочистка нефтяных фракций, Фишера-Тропша и т.д.) [3-9].

В последнее время полимеры стали широко использоваться в качестве катализаторов сами по себе или в качестве носителей для других каталитических частиц. Выделяют три основных категории применения полимеров в катализе: (а) катализ растворимыми линейными полимерами, (б) катализ ионообменными смолами, (в) использование полимерных носителей для гетерогенных катализаторов. Во всех случаях основным преимуществом полимерных носителей является их легкое отделение, осуществляемое обычно путем фильтрации. Более того, богатое разнообразие полимерных носителей и возможность их функционализации по мере необходимости могут обеспечить целый ряд дополнительных свойств. Большинство полимерных носителей нерастворимы, нетоксичны и часто пригодны для вторичной переработки. Несмотря на эти преимущества, полимерные носители до сих пор имели ограниченное применение в промышленных процессах [10]. Причины такой ситуации связаны с имеющимися проблемами полимерных носителей: ограниченной химической стабильностью, особенно при температурах выше 100 °С; плохие механические свойства; диффузионные ограничения; и, наконец, высокой вероятностью вымывания активной фазы [11]. Сверхсшитые полимеры представляют собой класс микропористых полимеров, которые получают путем интенсивного сшивания линейных или слегка сшитых полимеров-предшественников. Их можно получить двухстадийным или одностадийным способом, начиная с нескольких ароматических мономеров [12]. Сверхсшитые полимеры обладают чрезвычайно высокой площадью поверхности и пористостью, низкой плотностью, выдающимися адсорбционными свойствами, высокой химической и термической стабильностью [13]. С этой точки зрения, сверхсшитые полимеры являются перспективными носителями для металлических катализаторов. Для придания дополнительных свойств полимерным носителям может применяться функционализация сверхсшитых полимеров различными методами. В данной работе рассматривается состав и структура сверхсшитого полистирола, модифицированного диоксидом кремния для его последующего применения в качестве носителя для катализаторов.

Методы и методики

В качестве матрицы (носителя) использовался сверхсшитый полистирол марки (СПС) MN-100 из-за его высокой площади поверхности и жесткой структуры. Кроме того, СПС обладает высокой гидрофобностью и хорошим сродством к углеводородам [77-79]. Однако используемая полимерная матрица не обеспечивает надлежащей кислотности для многих реакций, например, гидрокрекинга [80]. Была проведена модификация поверхности полимера с целью формирования кислотных участков. Полимер предварительно промывали ацетоном для удаления примесей, сушили при температуре 70 ± 5 °С и измельчали. Для приготовления носителя катализатора использовали фракцию с размером частиц менее 80 мкм.

Для образования кремнийсодержащей фазы, характеризующейся высокой кислотностью, полимер обрабатывали растворами силиката натрия, тетраэтоксисилана (ТЭОС) и 3-аминопропилтриэтоксисилана (АПТЭС). Нанесение кремнийсодержащей фазы проводилось методами пропитки и осаждения в субкритической воде.

В случае пропитки точно взвешенное количество полимера, предшественника кремнийсодержащей фазы (в расчете на 10 мас. % SiO_2 на 1 г СПС), 3 мл 0,1 М раствора соляной кислоты смешивали в 5 мл растворителя, состоящего из дистиллированной воды и этанола 1:1 при 25 ± 3 °С в течение 30 мин. Затем полимер фильтровали, промывали дистиллированной водой до отсутствия реакции на хлорид-ионы и сушили на воздухе при 105 ± 5 °С в течение 4 ч. Образцы обозначались как: MN-100- $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{i}$, MN-100-ТЭОСi, MN-100-АПТЭСi.

При осаждении в субкритической воде точно взвешенное количество полимера, предшественника кремнийсодержащей фазы (в расчете на 10 мас. % SiO_2 на 1 г СПС) и 10 мл дистиллированной воды помещали в реактор высокого давления PARR 4307 (Parr Instrument Ltd., США). Реактор герметизировали и продували азотом трижды. Затем реактор нагревали до 200 ± 1 °С при давлении азота 6,0 МПа и выдерживали в течение 30 минут. Реакционную смесь остужали до комнатной температуры, фильтровали, промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе при 105 ± 5 °С в течение 4 ч. Образцы обозначались как: MN-100- $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{ht}$, MN-100-ТЭОСht, MN-100-АПТЭСht.

Для образования SiO_2 все полученные образцы полимера помещали в стеклянную трубку, продували азотом и нагревали при 250 ± 5 °С в токе азота в течение 5 ч. Образцы обозначались как: MN-100- $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{r}$, MN-100-ТЭОСr, MN-100-АПТЭСr.

Состав и структуру полученных композитов изучали методами низкотемпературной адсорбции азота, рентгенфлуоресцентного анализа и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Результаты и обсуждения

Для исследования количественного элементного состава синтезированных образцов использовался метод рентгенфлуоресцентного анализа. Результаты элементного анализа представлены в таблице 1.

Таблица 1
Содержание элементов в образцах по данным элементного анализа

Образец	Содержание элементов, масс. %	
	Si	Ni
MN-100-Na ₂ SiO ₃ i	3,3	-
MN-100-ТЭОСi	7,2	-
MN-100-АПТЭСht	9,8	-
MN-100-АПТЭСr	9,3	-

Из полученных данных следует, что при использовании силиката натрия в качестве прекурсора кремнийсодержащей фазы содержание кремния в объеме образца при введении из водного раствора составило 3,3 масс. %, что в 3 раза меньше расчётного (10%). Можно заключить, что ионное соединение (силикат натрия) не способно поглощаться слабополярным MN100 в значительных количествах. Использование ТЭОС вместо силиката натрия позволяет ввести в объем полимера в два раза больше кремнийсодержащего соединения, однако содержание кремния остается на треть меньше теоретически рассчитанного.

Самым эффективным методом введения АПТЭС в MN100 оказалось его введение в субкритической воде, которое позволяет ввести АПТЭС количественно. Дальнейший прогрев полученного образца в трубчатой печи при 300 °С в среде азота не приводит к значительному удалению АПТЭС.

Для изучения качественного и количественного состава поверхности синтезированных образцов использовался метод рентгенофотоэлектронной спектроскопии. С целью анализа изменений элементного состава поверхности образцов на разных этапах синтеза были зарегистрированы обзорные фотоэлектронные спектры. Анализ спектров показывает, что на поверхности всех образцов зарегистрированы углерод, кислород, хлор и кремний в различных концентрациях. Результаты расчёта массового состава поверхности представлены в таблице 2.

Таблица 2

Состав поверхности синтезированных образцов

Образец	Содержание элементов, масс. %					
	C	N	O	Na	Cl	Si
MN-100-Na ₂ SiO ₃ i	83,2	2,2	8,8	0,3	1,5	4,0
MN-100-ТЭОСi	38,0	1,1	26,1	-	0,7	34,1
MN-100-АПТЭСht	83,2	3,1	6,9	-	1,0	5,8
MN-100-АПТЭСr	86,8	-	8,7	0,6	0,8	3,0

Сравнение способов нанесения кремнийсодержащей фазы показало, что наибольшее содержание кремния на поверхности наблюдается при нанесении ТЭОС в качестве прекурсора кремнийсодержащей фазы пропиткой. Однако, по данным элементного анализа наибольшее содержание кремния обнаружено в образце MN-100-АПТЭСht (Табл. 1). Можно предположить, что при использовании метода пропитки ТЭОС распределяется в основном на поверхности полимерной матрицы. В случае осаждения в субкритической воде АПТЭС за счет слабой гидрофильности проникает в поры полимера, заполняя его. В то время как силикат натрия в силу своей ионной природы не проникает в структуру полимера и не адсорбируется на его поверхности в значительных количествах. Таким образом, использование метода пропитки полимера раствором силиката натрия следует признать наименее эффективным способом введения кремнийсодержащей фазы из исследованных.

Термическая обработка образца MN100-АПТСи при 300 °С в токе азота с получением образца MN100-АПТСr и сравнение результатов анализа этих образцов методами РФА и РФЭС показывает, что термическая обработка приводит к уменьшению содержания кремния на поверхности системы более чем в десять раз, в то время как объемное содержание кремния практически не изменилось. Такое различие в результатах анализа объемно чувствительного и поверхностно чувствительного методов объясняется испарением АПТС с поверхности полимера и миграцией АПТС с фронтом капиллярной влаги при сушке полимера при высоких температурах.

Изменения содержания кремния в объеме полимера и на его поверхности при нанесении соли никеля из водного раствора объясняется экстракцией АПСТ и ТЭОС из объема полимера в водную фазу.

Так как по результатам предыдущих исследований было обнаружено, что АПТЭС является наиболее оптимальным модификатором для нанесения кремнийсодержащей фазы, была изучена пористость катализаторов, синтезированных с использованием этого прекурсора. Методом низкотемпературной адсорбции азота была

определена площадь поверхности образцов, синтезированных методом пропитки и осаждением в субкритической воде (Табл. 3).

При сравнении с исходным полимером MN-100 можно отметить, что при нанесении АПТЭС методом пропитки наблюдается снижение площади поверхности образца полимера и объема пор. При этом в большей степени снижается поверхность микропор. Это может быть связано с тем, что АПТЭС, проникая в поры полимерного носителя, конденсируется в микропорах, что приводит к их частичной закупорке. Нанесение никельсодержащей фазы на образец MN-100-АПТЭСi, наоборот, приводит к увеличению площади поверхности. При этом значительно возрастает площадь поверхности микропор. Это можно объяснить тем, что как и в случае MN-100-ТЭОСi, при обработке полимера водным раствором нитрата никеля, слабополярный АПТЭС экстрагируется водой из микропор. При этом часть модифицирующего агента вымывается с поверхности MN-100, что приводит к снижению содержания кремния в образце.

Таблица 3

Площадь поверхности синтезированных образцов

Образец	$V_{\text{пор}}$, см ³ /г	$S_{\text{БЭТ}}$, м ² /г	$S_{\text{Ленгмюр}}$, м ² /г	$S_{\text{т-график}}$, м ² /г
MN-100	0,52	814	963	208 696*
MN-100-АПТЭСi	0,34	591	672	198 392*
MN-100-АПТЭСi-Ni	0,42	713	818	200 506*
MN-100-АПТЭСht	0,40	611	709	197 435*
MN-100-АПТЭСr	0,65	951	1072	380 597*
MN-100-АПТЭСht-Ni	0,47	582	677	177 405*

* площадь поверхности микропор

Нанесение АПТЭС на поверхность полимера в среде субкритической воды так же приводит к снижению общей площади поверхности и площади поверхности микропор, но в меньшей степени, чем при использовании метода пропитки. Нагревание образца приводит к резкому возрастанию площади поверхности, которая оказывается выше, чем у исходного полимера. Это может быть связано с тем, что при разложении АПТЭС при нагревании происходит образование фазы оксида кремния, частицы которой также имеют некоторое количество макропор, дающих общий вклад в пористость образца. Это подтверждается значительным увеличением площади поверхности макропор.

Заключение

В ходе исследования структуры и состава синтезированных образцов полимерного носителя были сделаны следующие выводы:

1. Наиболее малоэффективным способом введения кремнийсодержащей фазы является использование силиката натрия, так как ионное соединение не способно поглощаться слабополярным MN100 в значительных количествах.

2. АПТЭС является наиболее подходящим прекурсором для формирования кремнийсодержащей фазы.

3. Самым эффективным методом введения АПТЭС в MN100 оказалось его введение в субкритической воде, которое позволяет ввести АПТЭС количественно.

4. Синтезированные образцы представляют собой мезопористые адсорбенты с узким распределением пор.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 19-08-00318, 20-08-00080) и гранта Президента Российской Федерации (МК-5151.2021.1.3).

Список литературы

1. Боресков, Г.К. Гетерогенный катализ // М.: Наука, 1986. 304 с.
2. Hughes A.E., Mol J.M.C., Cole I.S. // Woodhead Publishing. 2014. V. 17. P. 560-565.
3. Campelo J.M., Lafont F., Marinas J.M. // Applied Catalysis A: General. 1998. V. 170. P. 139-144.
4. Corma A., Martinez A., Pergher S., Peratello S., Perego C., Bellusi G. // Applied Catalysis A: General. 1997. V. 152. P. 107-125.
5. Fang K., Ren J., Sun Y. // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2005. V. 229. P. 51-58
6. Zhang R., Meng X., Liu Z., Meng J., Xu C. // Engineering Chemistry Research. 2008. V. 47. P. 8205-8210
7. Samad J.E., Blanchard J., Sayag C., Louis C., Regalbuto J.R. // Journal of Catalysis. 2016. V. 342 P. 213-225
8. Roth W.J., Rubin M.K. Patent US 2011044891A1. 2009.
9. Li T., Zhang L., Tao Z., Hu C., Zhao C., Yi F., Gao X., Wen X., Yang Y., Li Y. // Fuel. 2020. V. 279. P. 118-487
10. Bekturov E.A., Kudajbergenov S.E. Polymer Catalysis // Basel. Hiithig-Wepf, 1994. 125 p.
11. Schlick'f S.E., Borte S.K. // Acta Polymer. 1996. V. 47. P. 1-15.
12. Tan L., Tan B. // Chem. Soc. Rev. 2017. V. 46. P. 3322-3356.
13. Woodward R.T., Stevens L.A., Dawson R., Vijayaraghavan M., Hasell T., Silverwood I.P., Ewing A.V., Ratvijitvech T., Exley J.D., Chong S.Y., // Journal of American Chemical Society. 2014. V. 136. P. 9028-9035.

Об авторах:

ДМИТРИЕВА Анастасия Алексеевна – аспирантка 3 года обучения, Региональный технологический центр, Тверской государственный университет, г. Тверь, ул. Желябова, д. 33, e-mail: anastasia.dm.vip@yandex.ru

ЩИПАНСКАЯ Елена Олеговна – аспирантка 2 года обучения, Региональный технологический центр, Тверской государственный университет, г. Тверь, ул. Желябова, д. 33, e-mail: bliznjshka@bk.ru

СТЕПАЧЁВА Антонина Анатольевна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры Биотехнологии, химии и стандартизации, Тверской государственный технический университет, г. Тверь, наб. Афанасия Никитина, д. 22, e-mail: a.a.stepacheva@mail.ru

МОНЖАРЕНКО Маргарита Александровна – аспирантка 2 года обучения, кафедра Биотехнологии, химии и стандартизации, Тверской государственный технический университет, г. Тверь, наб. Афанасия Никитина, д. 22, e-mail: monzharenko.rita@yandex.ru

МАРКОВА Мария Евгеньевна – преподаватель кафедры Биотехнологии, химии и стандартизации, Тверской государственный технический университет, г. Тверь, наб. Афанасия Никитина, д. 22, e-mail: mashulikmarkova@gmail.com

СУЛЬМАН Михаил Геннадьевич – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой Биотехнологии, химии и стандартизации, Тверской государственный технический университет, г. Тверь, наб. Афанасия Никитина, д. 22, e-mail: sulmanmikhail@yandex.ru

МАТВЕЕВА Валентина Геннадьевна – доктор химических наук, профессор, профессор кафедры Биотехнологии, химии и стандартизации, Тверской государственный технический университет, г. Тверь, наб. Афанасия Никитина, д. 22, e-mail: matveeva@science.tver.ru

FUNCTIONALIZATION OF THE SURFACE OF HYPERCROSSLINKED POLYSTYRENE FOR CATALYST SYNTHESIS

**A.A. Dmitrieva¹, E.O. Schipanskaya¹, A.A. Stepacheva²,
M.A. Monzharenko², M.E. Markova², M.G. Sulman², V.G. Matveeva²**

¹Tver State University, Tver

²Tver State Technical University, Tver

The supported nano-scale catalysts are widely used in different fields of chemical engineering. For the catalysts, the certain requirements are specified for the catalyst supports. Hypercrosslinked polymers seem to be the prospective materials for the catalyst synthesis. However, polymeric matrices often do not meet some standards for catalyst supports (i.e. polymers are inert materials and do not have the acidic or basic properties). To infuse the additional properties to polymers it is possible to modify its surface with different compounds or functional groups. In this work, the study of the ways for the modification of the surface of hypercrosslinked polystyrene and silica-phase precursors was carried out.

Keywords: *hypercrosslinked polystyrene, silicon dioxide, catalyst support.*