

УДК 662.756.3+544.478

ПАЛЛАДИЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ СВЕРХСШИТОГО ПОЛИСТИРОЛА В СИНТЕЗЕ БИОТОПЛИВА

А.А. Степачёва, Е.С. Мигунова, К.В. Юдова, В.Г. Матвеева

Тверской государственный технический университет

Представлены результаты физико-химического исследования полимерстабилизированных катализаторов на основе сверхсшитого полистирола. Показано, что использование сверхсшитого полистирола позволяет синтезировать мезопористые катализаторы с уникальными физико-химическими свойствами, обладающие высокой термостойкостью и эффективностью в процессах переработки биомассы в топливо.

Ключевые слова: *сверхсшитый полистирол, биотопливо, биомасса.*

Переработка биомассы в настоящее время является одним из наиболее приоритетных направлений химической и биотехнологии. Биомасса в основном позиционируется как альтернативный источник энергии, а ее отдельные компоненты могут быть перспективным сырьем для производства реагентов тонкого химического синтеза. Внимание, уделяемое в последние годы получению топлив из биомассы, в частности из масел и жиров, направлено на производство биодизельного топлива. Последние разработки основаны на двух процессах – переэтерификация масел с метанолом и деоксигенирование жирных кислот.

С экономической точки зрения производство биодизеля в форме метиловых эфиров жирных кислот вызывает сомнения в его рентабельности, это связано с тем, что цены на растительные масла изменчивы, следовательно, цена на биодизель также нестабильна. Кроме того, цена на биодизель практически приравнивается к цене пертолейного дизеля, а объемы его производства не позволяют эффективно конкурировать с нефтяной промышленностью. Эти проблемы могут быть решены за счет разработки новых технологий получения из триглицеридов различных химических веществ, которые могут использоваться как в качестве высокоэффективного топлива, так и в качестве промышленного сырья. Среди таких веществ особую нишу занимают жирные спирты и насыщенные углеводороды с числом углеродных атомов C_{10} - C_{18} .

И настоящее время гидропереработка жиров и масел – широко изучаемый процесс, основанный на следующих реакциях: (i) гидрирование карбоксильной группы; (ii) декарбоксилирование; (iii) декарбонилирование; (iv) гидродеоксигенирование. Известно, что катализаторы на основе сверхсшитого полистирола являются перспективными катализаторами селективного гидрирования [1]. Наибольшую эффективность в

таких процессах проявляет палладиевый катализатор на основе сверхсшитого полистирола [2–6]. Платиновые металлы, импрегнированные в полимерную матрицу сверхсшитого полистирола, обладают высокой каталитической активностью за счет физико-химических свойств носителя, а также возможностью многократного повторного использования за счет высоких прочностных характеристик. Моно- и биметаллические наночастицы с диаметрами порядка 1–3 нм и очень высоким соотношением поверхность–объем представляют собой высокоактивные и селективные катализаторы [2–6]. Наноструктурированные полимеры являются эффективными для контроля над формированием наночастиц, их стабилизации и модификации поверхности [4; 5].

В данной статье представлены результаты физико-химического анализа катализаторов на основе сверхсшитого полистирола, используемых в процессах переработки триглицеридов в биотоплива. Исследование катализаторов проводилось методами низкотемпературной адсорбции азота, рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), ИК-спектроскопии и термогравиметрического анализа.

Анализ катализаторов методом низкотемпературной адсорбции азота выявил, что при введении частиц палладия в полимерную матрицу сверхсшитого полистирола наблюдается снижение удельной площади поверхности по сравнению с исходной полимерной матрицей (таблица). Сравнение удельной площади поверхности катализаторов с различным содержанием металла показало, что чем выше концентрация палладия, тем больше снижается площадь поверхности. Таким образом, можно предположить, что палладий в катализаторах на основе сверхсшитого полистирола адсорбируется в основном в порах катализатора.

Результаты физико-химического исследования катализаторов на основе сверхсшитого полистирола

Катализатор	$S_{\text{поверхности}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$S_{\text{микропор}}, \text{ м}^2/\text{г}$	Есв Pd 3d _{5/2} , эВ	Соединение палладия
СПСМН-270	1490	1120	-	-
1%-Pd/СПС	1200	900	335.2 (88%) 337.4 (11%)	Pd PdO
1%-Pd/СПС*	820	630	335.2 (94%) 337.4 (6%)	Pd PdO
5%- Pd/СПС	610	380	335.2 (78%) 337.4 (22%)	Pd PdO
5%-Pd/СПС*	350	280	335.2 (85%) 337.4 (15%)	Pd PdO

* Катализатор после однократного использования.

Кроме того, удельная площадь поверхности и площадь поверхности микропор закономерно снижаются по мере использования катализаторов, о чем свидетельствуют данные для исходных и отработанных

ных катализаторов. Этот факт позволяет предположить, что в процессе реакции происходит адсорбция реагирующих веществ и продуктов в порах катализатора, причем, существенное снижение удельной площади поверхности микропор свидетельствует о том, что адсорбция происходит в основном в микропорах катализатора.

Математическое моделирование РФЭС спектров подуровня 3d палладия показывает, что палладий во всех образцах содержится в основном в виде соединений Pd(0) и Pd(II) (таблица). Причем увеличение содержания металлического палладия в образцах катализаторов после однократного использования указывает на то, что катализатор восстанавливается водородом в процессе реакции.

Для изучения адсорбции субстрата и продуктов реакции было проведено исследование образца катализатора, предварительно обработанного раствором стеариновой кислоты в додекане, методом ИК-спектроскопии (рис. 1). Основной характеристической полосой поглощения в ИК-спектре стеариновой кислоты является полоса с волновым числом 1700 см^{-1} , соответствующая колебаниям C=O группы. В ИК-спектре катализатора на основе сверхсшитого полистирола, обработанного стеариновой кислотой, хорошо видна полоса поглощения с волновым числом 1680 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям C=O группы стеариновой кислоты. Таким образом, происходит сдвиг основной полосы поглощения на 20 см^{-1} , что свидетельствует о физической адсорбции субстрата при нанесении его на поверхность катализатора.

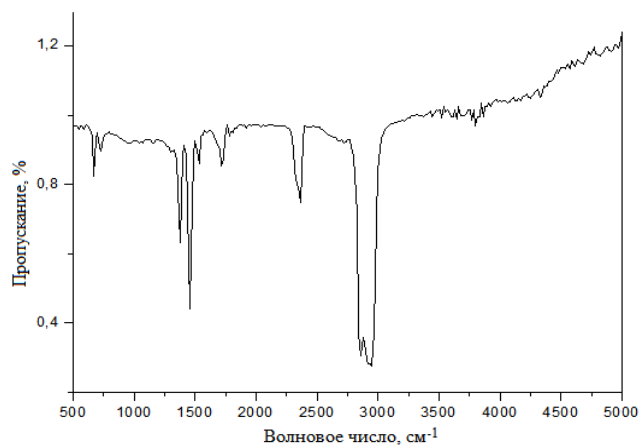


Рис. 1. ИК-спектр образца катализатора на основе сверхсшитого полистирола, обработанного стеариновой кислотой

Для изучения термической стабильности было проведено термогравиметрическое исследование полимерной матрицы носителя, образца катализатора на основе сверхсшитого полистирола, а также образца катализатора после однократного использования. В ходе термического анализа образцов катализаторов были получены кривые термогравиметрии (ТГ), деривативной термогравиметрии (ДТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) (рис. 2, 3).

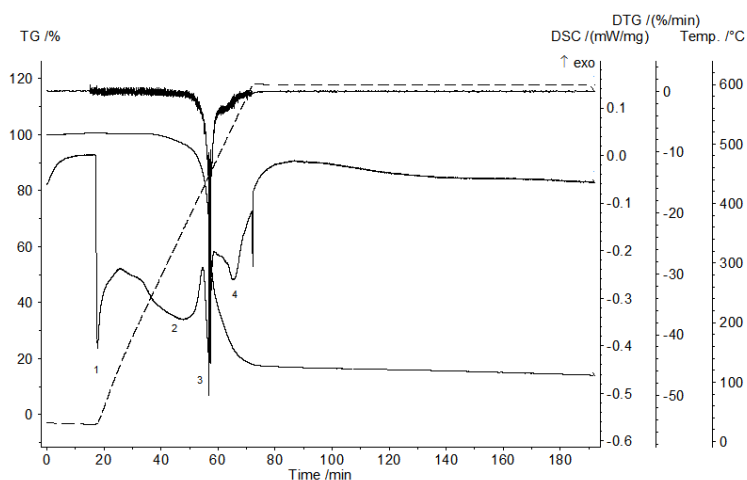


Рис. 2. Кривые термического анализа полимерной матрицы сверхсшитого полистирола марки MN-270

Участок изменения веса образца на кривой ТГ, а также пик на кривой ДТГ отвечают термодеструкции полимерной матрицы сверхсшитого полистирола, соответствующей температуре 450 °С. Эндозффекты на кривой ДСК могут быть соотнесены со следующими процессами: испарение остаточного растворителя (пик 1), перестройка микропор (пик 2), деструкция $-CH_2-$ мостиков с образованием полистирола (пик 3), деполимеризация линейных фрагментов сетки с образованием стирола (пик 4).

Полученные термограммы для исходного катализатора (рис. 3, а) практически полностью совпадают с термограммами для сверхсшитого полистирола. Однако эндозффект, связанный с перестройкой микропор, для данного образца выражен слабее. Это может быть объяснено тем, что наночастицы палладия, покрывающие внутреннюю поверхность пор, препятствуют их деформации. Термограмма катализатора после однократного использования (рис. 3, б) имеет дополнительный участок изменения веса образца, отвечающий температуре 216 °С. Данный уча-

сток, вероятно, соответствует испарению додекана, использующегося в качестве растворителя ($T_{\text{кип}} = 216.1 \text{ }^{\circ}\text{C}$) в процессе реакции.

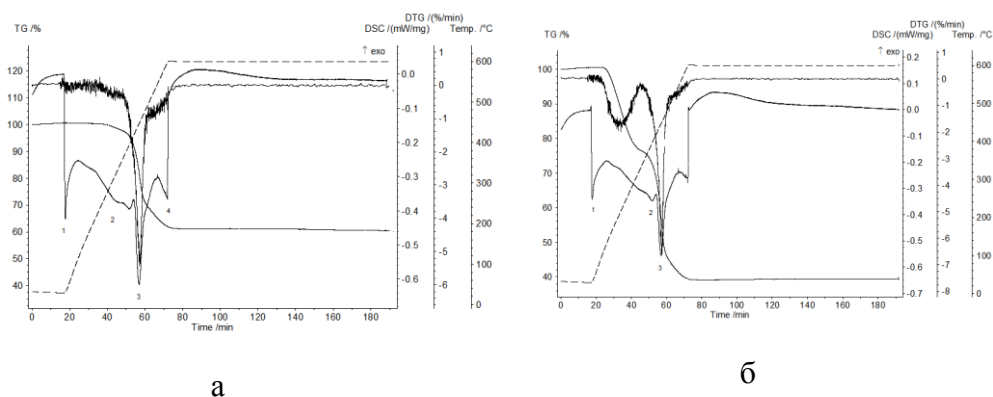


Рис. 3 – Кривые термического анализа катализатора 1%-Pd/СПС: а – исходного; б – после однократного использования

Физико-химические исследования палладиевых катализаторов на основе сверхсшитого полистирола показали, что:

- синтезированные образцы обладают мезопористой структурой с высокой площадью удельной поверхности;
- Pd в образцах обладает переходной структурой между Pd^0 и Pd^{+2} ;
- стеариновая кислота хорошо адсорбируется на катализаторах на основе сверхсшитого полистирола;
- образцы катализаторов не претерпевают структурных изменений при температуре реакции $250 - 300 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Список литературы

1. Асланов Л.А., Валецкий П.М., Волков В.В., Григорьев М.Е., Захаров В.Н., Кабачий Ю.А., Кочев С.Ю., Матвеева В.Г., Молчанов В.П., Романовский Б.В., Сидоров А.И., Сульман М.Г., Сульман Э.М., Котоносов А.С. // Патент на изобретение №2366504.
2. Vukov A.V., Konyaeva M.B., Demidenko G.N., Matveeva V.G., Tyamina I.Yu., Sul'man E.M. // *Catalysis in Industry*. 2012. V. 4, № 4. P. 340–346
3. Сульман М.Г., Матвеева В.Г., Сульман Э.М., Никошвили Л.Ж., Долуда В.Ю., Быков А.В., Демиденко Г.Н. // *Физико-химия полимеров: синтез, свойства и применение*. 2010. № 16. С. 335–340.
4. Сульман Э.М., Долуда В.Ю., Матвеева В.Г., Сульман М.Г. // *Катализ в промышленности*. 2007. № 4. С. 55–62.
5. Матвеева В.Г., Валецкий П.М., Сульман М.Г., Бронштейн Л.М., Сидоров А.И., Долуда В.Ю., Гавриленко А.В., Никошвили Л.Ж., Быков

- А.В., Григорьев М.В., Сульман Э.М. // Катализ в промышленности. 2011. № 3. С. 51–63.
6. Быков А.В., Никошвили Л.Ж., Коняева М.Б., Семенова А.В., Степачева А.А., Сульман Э.М. // Изв. высш. учеб. завед.. Сер. «Химия и химическая технология». 2011. Т. 54, № 12. С. 110–111.

PD CATALYSTS ON THE BASE OF HYPERCROSSLINKED POLYSTYRENE IN BIOFUEL SYNTHESIS

A.A. Stepacheva, E.S. Migunova, K.V. Yudova, V.G. Matveeva

Tver State Technical University

In this work the results of physical-chemical investigation of polymer stabilized catalysts based on hypercrosslinked polystyrene are presented. It was showed that the use of hypercrosslinked polystyrene allowed synthesizing the mesoporous catalysts with unique physics chemical properties which had high thermostability and effectiveness in the biomass processing to fuels.

Ключевые слова: *hypercrosslinked polystyrene, biofuels, biomass.*

Об авторах:

СТЕПАЧЁВА Антонина Анатольевна – кандидат химических наук, доцент кафедры биотехнологии и химии, ФГБОУ ВПО Тверской государственный технический университет, e-mail: a.a.stepacheva@mail.ru

МИГУНОВА Екатерина Сергеевна – магистрант кафедры биотехнологии и химии, ФГБОУ ВПО Тверской государственный технический университет, e-mail: science@science.tver.ru

ЮДОВА Кристина Викторовна – магистрант кафедры биотехнологии и химии, ФГБОУ ВПО Тверской государственный технический университет, e-mail: science@science.tver.ru

МАТВЕЕВА Валентина Геннадьевна – доктор химических наук, профессор кафедры биотехнологии и химии, ФГБОУ ВПО Тверской государственный технический университет, e-mail: matveeva@science.tver.ru