

УДК 544.478
DOI 10.26456/vtchem2020.2.9

ВЛИЯНИЕ ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ ГАЗОФАЗНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ НА СОСТАВ ПОЛИМЕРСТАБИЛИЗИРОВАННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ ЖИДКОФАЗНОГО ГИДРИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА

А.В. Быков, Г.Н. Демиденко, Л.Н. Никошвили

ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет»

В работе исследовано влияние продолжительности восстановления металлосодержащих полимерстабилизированных систем Me/MN100 на их активность в процессе жидкофазного гидрирования бензола. Каталитические системы охарактеризованы методами инфракрасной спектроскопии диффузного отражения и рентгенофотоэлектронной спектроскопии. В ходе исследования показано, что продолжительность восстановления в токе водорода при 300 °С влияет на активность изученных систем и состав их поверхности.

Ключевые слова: полимерстабилизированный катализатор, восстановление в полимерной среде, каталитическая активность.

Активное исследование каталитических систем на основе металлов, стабилизированных в ароматических полимерных средах, в процессах гидрирования, окисления и кросс-сочетания [1-4] вызывает необходимость установления границ применимости таких систем и определения наилучших условий их синтеза и восстановления.

Настоящая работа направлена на определение изменений, происходящих с металлонаполненными сшитыми ароматическими сетками в процессе их газофазного восстановления при высоких температурах.

Материал и методы исследования

Синтез катализаторов осуществлялся следующим образом: гранулы полимера MN100 (Purolite Inc.) измельчали до размеров гранул менее 63 мкм, последовательно промывали ацетоном и водой, после чего сушили под вакуумом. Катализатор Pd/MN100 получали пропиткой по влагоемкости 3 г подготовленного полимера раствором ацетата палладия в тетрагидрофуране и сушкой при 70 °С. Катализатор Pt/MN100 получали пропиткой полимера платиновой кислотой, растворенной в смеси ТГФ-метанол-вода в объемном соотношении 4.1:1:1 с последующей сушкой при 70 °С, отмывкой водой от хлорид-

анионов и сушкой при 70 °С. Катализатор Ru/MN100 получали пропиткой порошка полимера раствором основного хлорида рутения (IV) в 7 мл смеси тетрагидрофуран-метанол-вода в объемном соотношении 5:1:1. Затем полимер сушили при 70 °С в течение 1 ч, после чего кипятили в 21 мл водного раствора гидроксида натрия (0,1 моль/л), затем при непрерывном перемешивании добавляли по каплям перекись водорода из расчета 1 мл перекиси водорода на 10 мл раствора щелочи. Катализатор промывали дистиллированной водой до pH 6.4–7.0 и отсутствия реакции на Cl⁻-ионы, вновь сушили при 70±2 °С и хранили на воздухе.

Таким образом получали каталитические системы, содержащие 2 массовых процента металла.

Методика восстановления катализатора

Восстановление проводилось в соответствии со следующей процедурой: катализатор, завернутый в стеклоткань, помещался в трубчатую печь, 10 минут продувался током азота, после чего в печь подавался водород со скоростью 100 мл/мин, и она разогревалась до 300 °С. Продолжительность восстановления варьировалась от 3 до 24 часов. По завершении восстановления катализатор остужался в токе водорода, и отдувался азотом. Восстановленный катализатор хранился на воздухе.

Методика каталитического тестирования

В стальной реактор-автоклав, снабженный магнитной мешалкой, помещалось 0,1000 г катализатора, вносилось 40 мл гексана и 1 мл бензола. Затем в реактор герметизировался и продувался азотом для удаления воздушной атмосферы. При скорости перемешивания 500 об/мин и давлении азота 3 МПа реактор разогревался до 230 °С, и отбиралась нулевая проба. После этого азотная атмосфера заменялась на водородную, устанавливались скорость перемешивания реакционной массы 1500 об/мин, давление 5 МПа и проводился каталитический тест, в течение которого отбиралось 7 проб через установленные интервалы времени.

Методика анализа катализата

Катализат анализировался методом газовой хроматомасс-спектрометрии на хроматомасс-спектрометре PQ-2010, оснащенный капиллярной колонкой HP-1MS, по следующей температурной программе: 50 °С (8 мин) → 15 °С/мин (180 °С). Температуры испарителя, интерфейса хроматограф-масс-спектрометр и камеры ионизации составляли 200 °С. Газом-носителем являлся гелий с линейной скоростью по колонке 20,6 см/с.

Методика инфракрасной спектроскопии диффузного отражения

Порошок катализатора помещался в стальную кювету приставки диффузного отражения DRS-8000 инфракрасного спектрометра с Фурье преобразованием IR-Prestige-21. Регистрация спектров проводилась в диапазоне $4000 - 240 \text{ см}^{-1}$. В качестве фонового образца использовался материал зеркала оптической системы приставки DRS-8000. Число сканов спектра - 100 с разрешением 4 см^{-1} .

Методика термогравиметрического анализа и совмещенного с масс-спектрометрией термогравиметрического анализа

Термогравиметрический анализ (ТГ-анализ) катализатора выполнялся на термовесах TG 209 F1 YRIS. Аргон использовали в качестве среды и защитного газа. Анализ выполнялся по следующей программе: $40 \text{ }^\circ\text{C}$ (5 мин) $\rightarrow 10 \text{ }^\circ\text{C} / \text{мин}$ ($300 \text{ }^\circ\text{C}$) $\rightarrow 300 \text{ }^\circ\text{C}$ (10 мин). Активный поток аргона через печь термовесов составлял 20 мл в минуту, скорость защитного потока на протяжении анализа – 20 мл в минуту.

Методика анализа поверхности методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии

Фотоэлектронные спектры были получены с предварительно дегазированных в вакууме образцов с помощью модернизированного электронного спектрометра ЭС-2403 СКБ АП РАН, оснащенного анализатором энергии PNOIBOS 100-5MCD (производство Specs GmbH, Германия) и рентгеновским источником MgK α /AlK α XR-50 (производство Specs GmbH, Германия). Для получения спектров применялось характеристическое излучение MgK α мощностью 250 Вт. Обзорные спектры регистрировались в диапазоне 1000-0 эВ с шагом энергии 0,5 эВ и выдержкой в точке 0,4 с; энергия пропускания анализатора соответствовала 40 эВ. Спектры высокого разрешения были получены с шагом энергии 0,05 эВ; энергия пропускания анализатора соответствовала 7 эВ. Сбор данных проводился в программном комплексе SpecsLab2. Для анализа спектров был использован программный пакет CasaXPS.

Результаты и обсуждение

Для установления влияния продолжительности термического воздействия на состав металлосодержащих фаз поверхности катализаторов Me/MN100 и изменений полимерной матрицы были проведены исследования методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и инфракрасной спектроскопии диффузного отражения (ИК).

По данным РФЭС (Таблица 1) для всех исследованных систем, не зависимо от введенного металла (Pd, Pt, Ru), характерно снижение общего содержания кислорода и азота на поверхности при увеличении продолжительности температурного воздействия. Содержание хлора на поверхности платина- и рутенийсодержащих систем на протяжении длительного времени восстановления сохраняется высоким вследствие диффузии хлорсодержащих продуктов разрушения платиновой кислоты и основного хлорида рутения из объема полимерной матрицы. Содержание металлов при этом меняется не столь однозначно.

После первых трех часов восстановления содержание платины и палладия на поверхности катализаторов несколько уменьшается, в то время как содержание рутения на поверхности значительно возрастает. Дальнейшее восстановление приводит к уменьшению содержания рутения на поверхности, незначительному изменению содержания платины, и практически не изменяет содержания палладия на поверхности исследуемых систем.

Такое поведение металлов можно объяснить тем, что ацетат палладия на поверхности гранулы полимера в значительной степени разрушается еще на стадии сушки катализатора (Рисунок 1). В процессе разогрева до 300 °С он одновременно и восстанавливается водородом и пиролизуется. Это приводит к формированию кластеров и наночастиц палладия на стадии разогрева каталитической системы в токе водорода и, к моменту достижения заданной температуры, в катализаторе отсутствуют соединения палладия, способные к миграции из объема полимерной матрицы к ее поверхности. Наличие компонента PdO объясняется хранением катализатора на воздухе, что приводит к окислению поверхности наночастиц палладия, контактирующих с кислородом.

В ходе приготовления и сушки Pt/MN100 платиновая кислота частично восстанавливается и частично гидролизуется, давая металлические наночастицы, гидроксид и оксиды платины, таким образом, она расходуется практически полностью (Рисунок 2). При этом, в процессе восстановления, происходит рост доли металлической платины на поверхности.

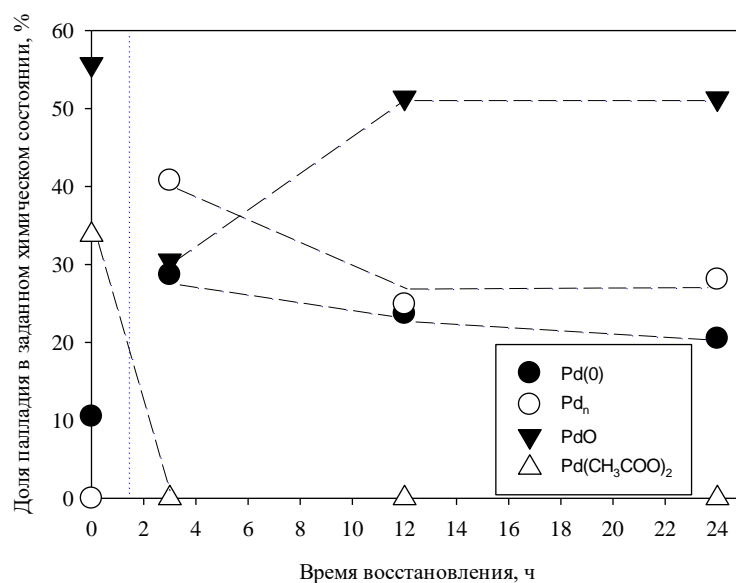
Аномальное изменение содержания рутения системы Ru/MN100 в первые часы восстановления связано с тем, что значительная часть прекурсора металла ($\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$) в процессе его приготовления сохраняется на поверхности и, очевидно, в объеме гранул полимера. Разогрев Ru/MN100 выше 100 °С приводит к активному движению капиллярной воды, удержанной полимером в процессе синтеза катализатора, что приводит к выносу на поверхность гранул полимера водорастворимого основного хлорида рутения (IV), одновременно

сопровождаясь его гидролизом (Рисунок 3). Этот процесс заканчивается за первые три часа восстановления, после чего состав поверхности рутенийсодержащих фаз на поверхности Ru/MN100 не меняется.

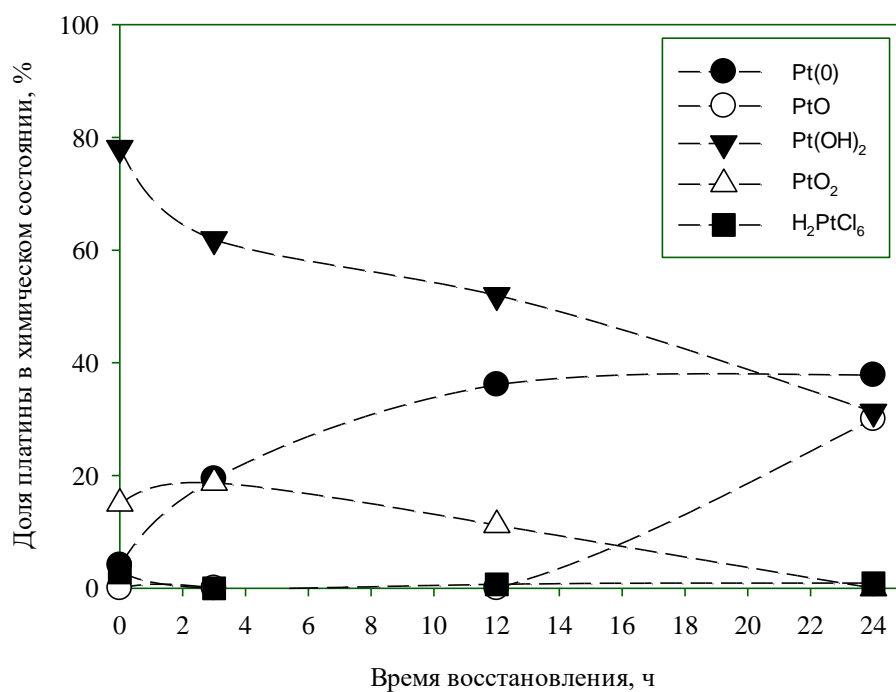
Таблица 1

Элементный состав поверхности исследованных каталитических систем в зависимости от длительности восстановления

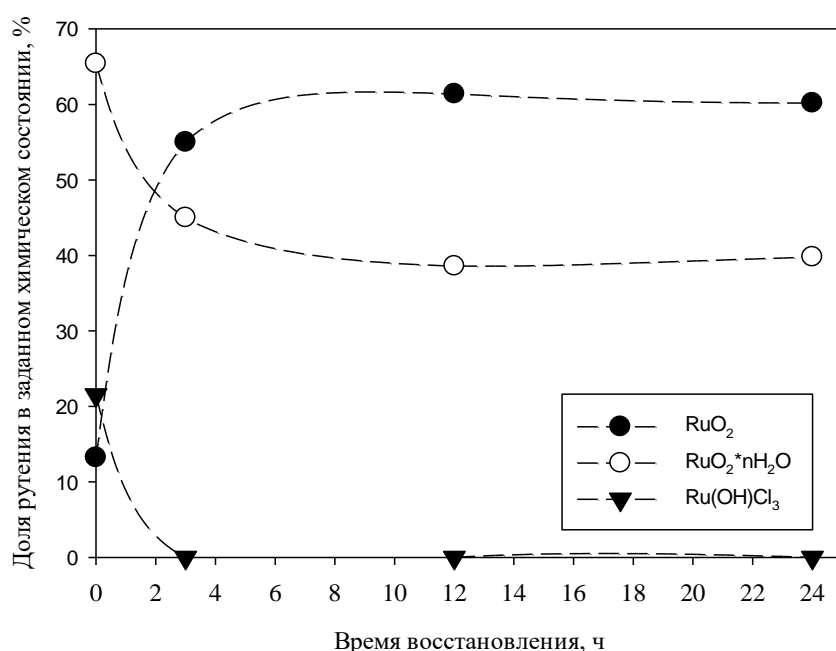
Элементы		Исходные	3 часа	12 часов	24 часа
Pt/MN100	C 1s	78,8	87,3	87,2	86,5
	N 1s	3,5	1,4	1,5	1,3
	O 1s	13,5	7,8	7,8	9,3
	Cl 2p	1,2	0,7	0,8	0,5
	Pt 4f	3,1	2,8	2,7	2,3
Pd/MN100	C 1s	88,3	92,2	91,4	91,8
	N 1s	2,1	1,5	1,6	1,4
	O 1s	8,8	5,9	6,5	6,4
	Cl 2p	0,3	0,2	0,2	0,1
	Pd 3d	0,5	0,3	0,4	0,3
Ru/MN100	C 1s	82,8	83,7	88,8	89,1
	N 1s	2,8	2,3	0,9	1
	O 1s	12,5	10,4	8,5	8,2
	Cl 2p	0,3	0,8	0,5	0,4
	Ru 3p _{3/2}	1,5	2,8	1,3	1,2



Р и с . 1. Изменение химических форм палладия на поверхности катализатора при различной длительности восстановления



Р и с . 2. Изменение химических форм платины на поверхности катализатора при различной длительности восстановления



Р и с . 3. Изменение химических форм рутения на поверхности катализатора при различной длительности восстановления

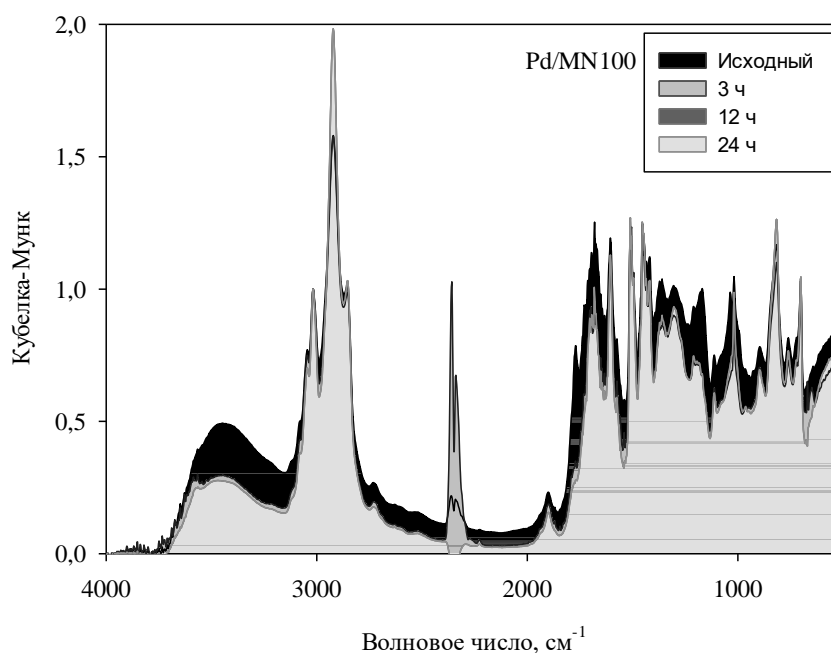
Полученные данные находятся в хорошем согласовании с данными ИК-спектроскопии диффузного отражения. Так, анализ ИК-спектров системы Pd/MN100 (Рисунок 4), нормализованных по полосе 3017 см^{-1} , отвечающей поглощению, связанному с валентными С-Н колебаниями бензольных колец, показывает, что первые три часа восстановления сопряжены с уменьшением интегральной интенсивности поглощения в диапазонах ИК-спектра $3650\text{-}3100 \text{ см}^{-1}$ и менее 1500 см^{-1} , в том числе, 1171 см^{-1} , 1068 см^{-1} , 1221 см^{-1} , 1012 см^{-1} , что отвечает удалению воды, спиртовых групп и тетрагидрофурана. Уменьшение интенсивности поглощения в области $1800\text{-}1650 \text{ см}^{-1}$ и $1610\text{-}1550 \text{ см}^{-1}$ свидетельствует о возможном элиминировании карбоксилат-анионов и карбоксильных групп, что связано с восстановлением ацетата палладия в объеме полимера и сопряжено с высвобождением уксусной кислоты, ее гидрированием на образовавшихся наночастицах палладия, а также частичным пиролизом ацетата палладия в объеме полимера, что приводит к образованию метана и CO_2 . Это подтверждается возрастанием интенсивности поглощения полос $300\text{-}2900 \text{ см}^{-1}$ и $2385\text{-}2285 \text{ см}^{-1}$, отвечающих валентным С-Н колебаниям алканов и CO_2 , соответственно. Уменьшение интенсивности поглощения в области $1800\text{-}1650 \text{ см}^{-1}$ также

может быть сопряжено с разрывом напряженных метиленовых мостиков в структуре полимера [5-8].

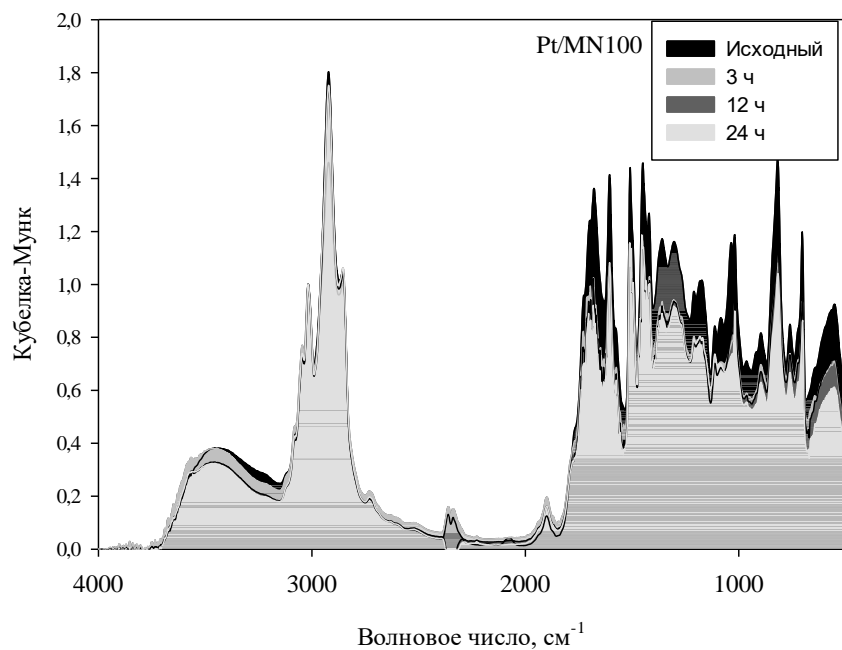
Похожие изменения, связанные с восстановлением соединений платины и десорбцией тетрагидрофурана и продуктов его гидрирования в процессе восстановления системы Pt/MN100, наблюдаются в первые часы газофазного восстановления (Рисунок 5). Поскольку прекурсор платины не содержит органической части, способной к пиролизу при разогреве или выделению продуктов восстановления в виде спиртов, как результата гидрирования органических кислот на платине, то в ИК-спектрах восстановленных Pt/MN100 не наблюдается увеличения содержания адсорбированного углекислого газа.

Анализ изменения интенсивностей поглощения в ИК-спектрах восстановленных Ru/MN100 по сравнению с исходной системой (Рисунок 6) показывает, что наблюдается выделение воды, следов тетрагидрофурана и продуктов его гидролиза в щелочной среде, образовавшихся в процессе приготовления Ru/MN100.

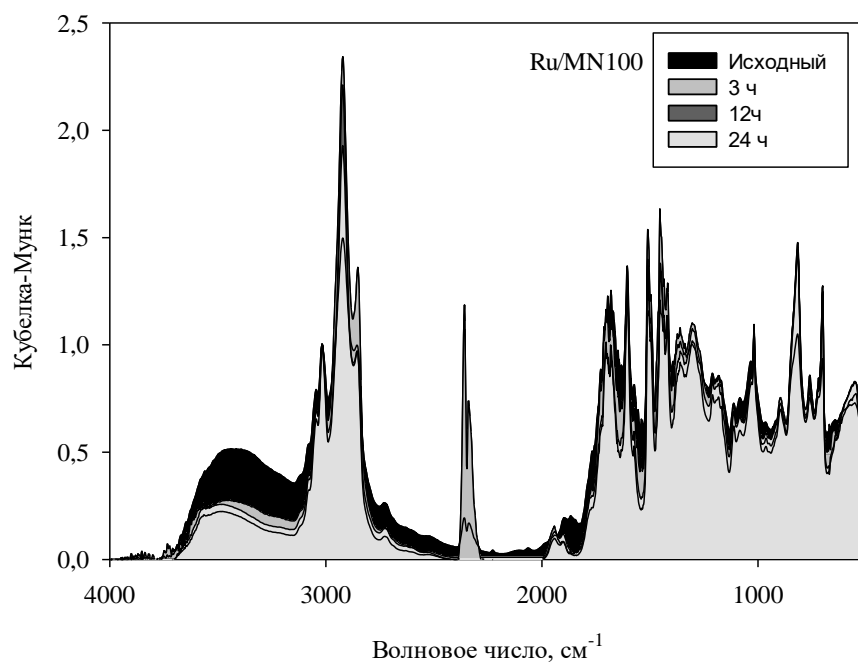
Все полученные восстановленные каталитические системы были протестированы в реакции жидкофазного гидрирования бензола до циклогексана. Результаты тестирования представлены в таблице 2. Побочные продукты гидрирования бензола не обнаружены.



Р и с . 4. Инфракрасные спектры диффузного отражения системы Pd/MN100 при различной длительности восстановления



Р и с . 5. Инфракрасные спектры диффузного отражения системы Pt/MN100 при различной длительности восстановления



Р и с . 6. Инфракрасные спектры диффузного отражения системы Ru/MN100 при различной длительности восстановления

Таблица 2

Приведенные скорости жидкофазного гидрирования бензола при 50% конверсии для исследованных каталитических систем

Катализатор	3 часа, $\frac{\text{Моль(бензол)}}{\text{Моль(Ме)*с}}$	12 часов, $\frac{\text{Моль(бензол)}}{\text{Моль(Ме)*с}}$	24 часа, $\frac{\text{Моль(бензол)}}{\text{Моль(Ме)*с}}$
Pt	0.32	0.65	-
Pd	0.13	0.17	0.23
Ru	0.11	0.12	0.12

Сравнение полученных приведенных скоростей гидрирования бензола показывает, что увеличение времени восстановления каталитической системы в случае палладия и платины приводит к увеличению приведенной скорости процесса гидрирования, что может быть связано с трудностью восстановления промежуточных соединений металла, нуклеацией в среде полимера без растворителя и ограничением подвижности малых наночастиц.

Использование рутенийсодержащей каталитической системы не чувствительно к времени восстановления. Это связано с формированием на начальных стадиях восстановления при 300 °С частиц RuO₂ из аморфного RuO₂·nH₂O, не восстанавливающихся в выбранных условиях.

Оптимальная длительность восстановления водородом при высоких температурах стабилизированных в ароматических полимерных сетках прекурсоров металлов зависит от природы прекурсора, его устойчивости и скорости восстановления, а также ограниченной подвижности в полимерной сетке образующихся кластеров и малых наночастиц, что может затруднять нуклеацию. Наблюдаемые явления показывают, что в некоторых случаях необходимо проводить длительное восстановление каталитических систем, стабилизированных в ароматических полимерных сетках.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 18-08-00435).

Список литературы

1. Huang J., Turner S. R. // Polymer Reviews, 2018 58:1, 1-41, DOI: 10.1080/15583724.2017.1344703
2. Salnikova K. E., Matveeva V. G., Larichev Y. V., Bykov A. V., Demidenko G. N., Shkileva I. P., Sulman M. G. (2019) The liquid phase catalytic

- hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol, *Catalysis Today*, 2019. V. 329, P. 142–148. DOI: 10.1016/j.cattod.2018.12.036.
3. Nikoshvili L. Zh., Bakhvalova E. S., Nemygina N. A., Sulman E. M., Kiwi-Minsker L. // *Chemical Engineering Transactions*, 2019.. 74, 511-516. DOI: 10.3303/CET1974086
 4. Doluda V. Yu., Sulman E. M., Matveeva V. G., Sulman M. G., Bykov A. V., Lakina N. V., Sidorov A. I., Valetsky P. M., Bronstein L. M. // *Topics in Catalysis*, 2013. V. 56, P. 688–695. DOI 10.1007/s11244-013-0028-z
 5. Dwivedi A., Baboo V., Bajpai A. // *J. of Theor. Chem.* 2015, 1-11 DOI: 10.1155/2015/345234
 6. Определение строения органических соединений. Методы в химии. / Э. Преч, Ф. Бюльман, К. Аффольтер – М.: Мир; БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. Методы в химии. – 438 с.
 7. Спектроскопическая идентификация органических соединений. Методы в химии. / Р. Сильверстейн, Ф. Вебстер, Д. Кимл – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. Методы в химии. – 557 с.
 8. Tsyurupa M.P., Blinnikova Z. K., Davidovich Yu.A., Lyubimov S.E., Naumkin A.V., Davankov V.A.. // *Reactive & Functional Polymers.* 2012. V. 72. P. 973–982.

об авторах:

БЫКОВ Алексей Владимирович – доцент, кандидат химических наук, доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», bykovav@yandex.ru

ДЕМИДЕНКО Галина Николаевна – доцент, кандидат химических наук, доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», xt345@mail.ru

НИКОШВИЛИ Линда Жанновна – доцент, кандидат химических наук, доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», nlinda@science.tver.ru

**INFLUENCE OF GAS-PHASE REDUCTION DURATION ON THE
COMPOSITION OF POLYMER-STABILIZED CATALYTIC
SYSTEMS OF LIQUID-PHASE HYDROGENATION OF BENZENE**

A.V. Bykov, G.N. Demidenko, L.Zh. Nikoshvili

Tver State Technical University

The effect of the reduction duration of metal-containing polymer-stabilized Me/MN100 systems on their activity in the process of liquid-phase hydrogenation of benzene is studied. Catalytic systems are characterized by diffuse reflection infrared spectroscopy and x-ray photoelectron spectroscopy. The study shows that the duration of reduction in the hydrogen flow at 300 °C affects the activity of the studied systems and the composition of their surface.

Keywords: *polymer stabilized catalyst, reduction in polymeric environment, catalytic activity.*