

УДК 662.756.3+544.478

А.А. Степачёва, Л.Ж. Никошвили, Э.М. Сульман

ИЗУЧЕНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ ПАЛЛАДИЙСОДЕРЖАЩИХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ СИСТЕМ В ПРОЦЕССЕ ГИДРОДЕОКСИГЕНИРОВАНИЯ ЖИРНЫХ КИСЛОТ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА БИОДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА ВТОРОГО ПОКОЛЕНИЯ

(Тверской государственной технический университет)
e-mail: sulman@online.tver.ru

Проведено физико-химическое исследование палладиевых наночастиц, нанесенных на полимерную матрицу сверхсшитого полистирола. Изучено влияние структуры и состояния синтезированных каталитических систем на процесс гидродеоксигенирования жирных кислот.

Ключевые слова: гидродеоксигенирование, палладий, наночастицы

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время все большее значение приобретает поиск новых источников энергии на основе возобновимого сырья. Одним из наиболее перспективных направлений является разработка технологии производства биодизельного топлива второго поколения в форме насыщенных углеводородов. Подобное биотопливо обладает всеми преимуществами классического биодизеля, однако по топливным характеристикам сопоставимо с нефтяным дизелем [1]. В основе технологии производства биодизельного топлива второго поколения лежит реакция гидродеоксигенирования жирных кислот и их производных, которая подразумевает под собой удаление кислорода карбоксильной группы под действием водорода. В данном процессе чаще всего используются промышленные сульфидированные Co-Mo/Al₂O₃ и Ni-Mo/Al₂O₃ [2], цеолитные CsNaX [3], Pd/C [4] каталитические системы. Основными недостатками таких систем являются достаточно высокое содержание активного металла, а так же вероятность снижения каталитической активности вследствие вымывания металла. Одним из способов решения данной проблемы может стать стабилизация активного металла при помощи полимеров.

Ранее [5-8] было показано, что использование сверхсшитого полистирола в качестве стабилизирующего агента в синтезе наноразмерных каталитических систем позволяет получать наночастицы металлов, отличающиеся высокой каталитической активностью и стабильностью в таких реакциях, как гидрирование [5, 6] и окисление [7, 8].

Систематическое исследование особенности формирования, структуры и состояния наночастиц палладия, нанесенных на полимерную матрицу сверхсшитого полистирола, а так же их влияния на процесс гидродеоксигенирования жирных кислот позволит усовершенствовать технологию производства биодизельного топлива второго поколения.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Наноструктурированные частицы Pd были синтезированы путем импрегнирования раствора Na₂[PdCl₄] «х.ч.» в полимерную матрицу сверхсшитого полистирола марки MN-270 с площадью поверхности 1373 м²/г (Purolite Ltd, Великобритания) с последующим восстановлением активного металла водородом. Сверхсшитый полистирол предварительно измельчали до размеров частиц не более 70 мкм, обрабатывали ацетоном и высушивали до постоянной массы. Затем подготовленный полимер пропитывали смесью тетрагидрофурана, метилового спирта и воды с растворенным в ней предварительно рассчитанным количеством Na₂[PdCl₄]. Были синтезированы металлополимерные системы с расчетным содержанием палладия (масс.) 5% (5%-Pd/СПС), 3% (3%-Pd/СПС) и 1% (1%-Pd/СПС).

Полученные образцы были охарактеризованы следующими физико-химическими методами: низкотемпературная адсорбция азота, рентгенофотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), инфракрасная Фурье-спектрометрия, инфракрасная спектроскопия диффузного отражения адсорбции

СО, трансмиссионная электронная микроскопия (ТЭМ), термогравиметрический анализ (ТГА), дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК).

Определение удельной площади поверхности и пористости проводили с помощью анализатора площади поверхности и распределения пор по размерам BECMAN COULTERTM SA 3100TM (COULTER CORPORATION, США) и прибора подготовки образцов BECMAN COULTERTM SA-PREPTM (COULTER CORPORATION, США).

РФЭ спектры были получены с помощью спектрометра ЭС 2403 М-Т СКБ АП РАН с анализатором энергий PNOIBOS 100 (SPECS, Германия). Для фотоэлектронного возбуждения использовалось характеристическое MgK_{α} - излучение ($h\nu = 1253.6$ эВ). Мощность источника излучения 200 Вт.

Инфракрасные спектры каталитических систем, предварительно обработанных раствором стеариновой кислоты в додекане, были сняты в тонком слое вазелинового масла. ИК спектры были получены на инфракрасном Фурье спектрометре ИнфраЛюм ФТ-2 производства НПО приборостроения «Люмэкс». Спектры регистрировались в диапазоне $500-5000\text{ см}^{-1}$ с шагом 4 см^{-1} .

ИК спектры диффузного отражения измеряли в Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского с помощью ИК спектрометра NICOLET "Protégé" 460 (Nicolet, США) с использованием приставки диффузного отражения. Перед измерением спектров образцы в порошкообразном виде подвергали вакуумной обработке в течение 1 часа при комнатной температуре. В качестве молекулы-теста использовали монооксид углерода. Измерение спектров проводили в диапазоне от 4000 до 400 см^{-1} с шагом 4 см^{-1} .

Образцы предварительно обработанных эпоксидной смолой наносистем для ТЭМ готовились методом микросреза толщиной 50 нм. ТЭМ-фотографии были получены при ускоряющем напряжении электронной пушки 60 кВ на JEOL JEM1010 на кафедре химии и биологии университета Индианы, США.

ТГ и ДСК анализ образцов проводили с использованием термовесов TG 209 F1 (NETZSCH, Германия) и прибора DSC 204 F1 (NETZSCH, Германия). Предварительно взвешенный до постоянной массы образец помещали в термоанализатор, после чего запускали программу термообработки. Программа термообработки заключалась в нагреве предварительно взвешенного до постоянной массы образца от 30 до 600°C со скоростью $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ с последующей выдержкой 30 мин при температуре 600°C .

Тестирование синтезированных Pd-содержащих наноструктур в процессе гидродеоксигенирования жирных кислот проводили в стальном реакторе периодического действия PARR – 4307 (PARR Instrument, США). В качестве модельного субстрата была выбрана стеариновая кислота. Процесс проводили при следующих условиях: температура – 255°C , давление водорода – 0.6 МПа, растворитель – додекан, концентрация раствора субстрата – 0.1 моль/л, масса катализатора – 0.1 г.

Анализ проб жидкой фазы осуществляли методом газовой хроматомасс-спектрометрии с помощью хроматографа GC-2010 и масс-спектрометра GCMS-QP2010S (SHIMADZU, Япония).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методом низкотемпературной адсорбции азота были определены площади удельной поверхности, рассчитанные по модели БЭТ, а так же средний диаметр пор синтезированных каталитических наносистем. Было показано, что при введении прекурсора в полимерную матрицу сверхшнотого полистирола наблюдается закономерное уменьшение общей площади поверхности системы (SBET для СПС-MN-270 – $1373\text{ м}^2/\text{г}$, для 1%-Pd-СПС-MN-270 – $1120\text{ м}^2/\text{г}$, для 3%-Pd-СПС-MN-270 – $705\text{ м}^2/\text{г}$, для 5%-Pd-СПС-MN-270 – $539\text{ м}^2/\text{г}$), что связано с заполнением части пор полимера и образованием металлических нанокластеров. С уменьшением расчетного содержания Pd с 5% до 1% происходит увеличение удельной площади поверхности образцов. Кроме того, анализ кривых адсорбции-десорбции показал, что полученные изотермы относятся к изотермам VI типа, которые характерны для мезопористых веществ. Причем, при низких температурах на изотермах наблюдаются петли гистерезиса формы H4, которые, как правило, соответствуют адсорбентам, имеющим узкие щелевидные поры. На рис. 1 представлены кривые распределения пор по размерам для синтезированных наноструктур.

Исходя из полученных данных, можно сделать вывод о том, что для представленных образцов характерно наличие микропор со средним диаметром порядка 4.5 нм, а так же пор в диапазоне 10 – 20 нм.

В ходе РФЭ исследования были получены спектры Pd-содержащих каталитических систем, предварительно восстановленных в токе водорода, и произведено математическое моделирование подуровня 3d палладия. Анализ обзорных спектров катализаторов показал, что доминирующими элементами являются углерод (~85%) и кислород (~13%). Известно, что сверхшнотый полистирол

всегда содержит на своей поверхности кислород (для марки MN-270 содержание кислорода 15 – 18% (ат.)). Содержание палладия на поверхности образцов 1%-Pd/СПС-MN-270(H_2) и 5%-Pd/СПС-MN-270(H_2) составляет 1.2% и 3.0% (ат.) соответственно. Данные математического моделирования 3d подуровня палладия показывают, что палладий во всех системах содержится, в основном, в виде соединений Pd(0) и Pd(II). Кроме того, в образцах присутствует соединение $[PdCl_4]^{2-}$ (~11%), которое являлось прекурсором металла.

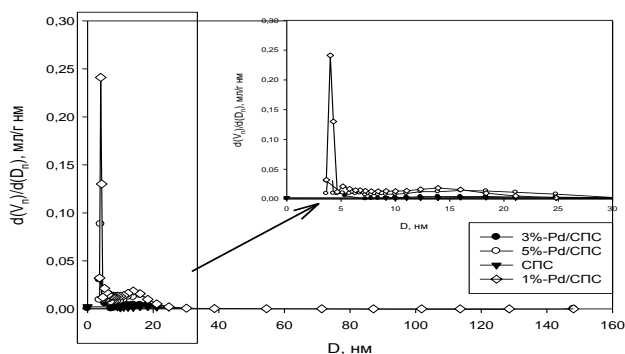


Рис. 1. Распределение пор по размерам для наносистем на основе сверхсшитого полистирола
Fig. 1. Pore size distribution for nanosystems based on hypercrosslinked polystyrene

Для изучения адсорбции стеариновой кислоты было проведено исследование синтезированных наноструктур, предварительно обработанных раствором стеариновой кислоты в додекане, методом ИК-Фурье-спектроскопии. Анализ полученных спектров показал, что, кроме основной полосы поглощения при 1700 см^{-1} , соответствующей валентным колебаниям $=C=O$ группы, появляется дополнительная полоса поглощения с волновым числом 1680 см^{-1} . Таким образом, при адсорбции стеариновой кислоты на полученных наносистемах, происходит сдвиг основной полосы поглощения в сторону меньших частот.

Исследование инфракрасных спектров диффузного отражения адсорбции CO для палладиевых наночастиц, нанесенных на полимерную матрицу сверхсшитого полистирола, показало, что для всех представленных образцов в спектре присутствуют полосы поглощения CO при $\sim 2120\text{ см}^{-1}$, соответствующие валентным колебаниям молекул CO, адсорбированным на Pd^{2+} в линейной форме [9]. Кроме того, для образцов 1%-Pd/СПС-MN-270 и 5%-Pd/СПС-MN-270 в спектре присутствуют менее интенсивные полосы поглощения CO при $\sim 1900\text{ см}^{-1}$, отвечающие мостиковой форме адсорбции CO ($Pd^{2+}-CO-Pd^{2+}$) [9]. Отсутствие в спектре системы 3%-Pd/СПС-MN-270 полосы поглощения, соответствующей мостиковой форме адсорбции CO, возможно объяснить тем, что в

представленном образце, центры палладия изолированы.

Исследование синтезированных Pd-содержащих наноструктур методом ТЭМ показало, что в образце 5%-Pd/СПС-MN-270 частицы палладия присутствовали, в основном, в виде двух фракций: с диаметром 7.6 нм и с диаметром 25 нм. Для наносистемы 3%-Pd/СПС-MN-270 мелкая фракция наночастиц отсутствовала, а средний диаметр крупных частиц составлял 35.6 нм. В случае образца 1%-Pd/СПС-MN-270 средний диаметр частиц составлял 32.1 нм, тогда как мелкая фракция также отсутствовала. Таким образом, можно сделать вывод, что при использовании $Na_2[PdCl_4]$ в качестве прекурсора происходит формирование крупных наночастиц в крупных мезопорах носителя.

В ходе термического анализа синтезированных образцов были получены кривые термогравиметрии (ТГ), и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). На рис. 2 представлены термограммы для полимерной матрицы сверхсшитого полистирола марки MN-270.

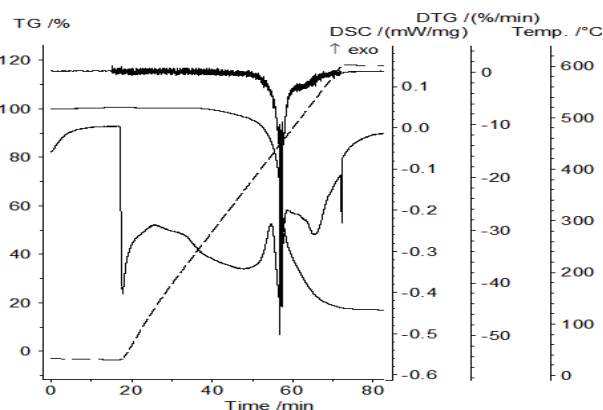


Рис. 2. Кривые термического анализа полимерной матрицы сверхсшитого полистирола марки MN-270
Fig. 2. Thermal analysis curves of polymeric matrix of hypercrosslinked polystyrene MN-270

Было выявлено, что участки изменения веса образцов на кривых ТГ, а так же пики на кривых ДТГ отвечают термодеструкции полимерной матрицы сверхсшитого полистирола, соответствующей температуре 450°C . Эндоэффекты на кривой ДСК для образца сверхсшитого полистирола (рис. 2) могут быть соотнесены со следующими процессами: испарение остаточного растворителя, потеря конформационной жесткости, деструкция $-CH_2-$ мостиков, деполимеризация линейных фрагментов сетки. Термограммы для образца 5%-Pd/СПС-MN-270 полностью совпадают с термограммами для сверхсшитого полистирола. В случае системы 1%-Pd/СПС-MN-270, эндоэффект, связанный с потерей конформационной жесткости, выражен слабее. Это может быть объяснено