

УДК 66.095.92

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИМЕРА НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Co-КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА В РЕАКЦИИ ГИДРИРОВАНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА

© 2018 г. М. В. Куликова¹, *, М. И. Иванцов¹, С. Н. Хаджиев¹

¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

*E-mail: m_kulikova@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 01.03.2018 г.

Изучено влияние молекулярной массы полимера на каталитические свойства Co-композигов на основе полиакрилонитрила в реакции гидрирования монооксида углерода. Обнаружено, что на всех системах конверсия CO стремится к 100%. Установлено, что для системы на основе ПАН с большей молекулярной массой количественное превращение CO наблюдается при меньшей температуре. Сделано предположение о различном капсулировании активной фазы в процессе синтеза композитного материала. Методом рентгенофазового анализа (РФА) установлено, что не зависимо от молекулярной массы происходит формирование частиц металлического кобальта.

Ключевые слова: молекулярная масса полимера, композитные материалы, гидрирование CO.

DOI: 10.1134/S0028242118040147

Известно, что разложение некоторых энергоемких соединений в полимерных системах может протекать посредством процесса термолитиза [1]. Особенностью таких процессов является неполное химическое превращение соединений при относительно низких температурах (250–600°C). Формирующиеся при этом продукты конденсации можно использовать для создания широкого спектра высокопористых материалов различного функционального назначения. В частности, таким способом могут быть получены материалы, содержащие наноразмерные частицы *d*-переходных металлов [2]. Управление процессом термолитиза полимерной матрицы на стадии синтеза металлсодержащего нанокompозита с целью получения дисперсного катализатора с заданными свойствами может осуществляться посредством использования импульсного фотонного отжига (ИК-пиролиз). Метод ИК-нагрева смесей полимеров и солей металлов позволяет осуществлять как восстановление соединений металлов продуктами деструкции макромолекул, так и самоорганизацию молекулярной структуры полимера [3, 4].

В последние годы значительно возрос интерес к использованию нанокompозитных материалов в качестве катализаторов для различных процессов [5]. Цикл работ [6–9] демонстрирует, что катализаторы на основе ИК-пиролизированных полимеров могут быть рассмотрены в качестве весьма

перспективных контактов для осуществления реакции гидрирования CO.

Свойства полимеров и, как следствие, катализаторов на основе данных полимеров, зависят от многих параметров, но основополагающими являются их химический состав и молекулярная масса. Так, большое содержание высокомолекулярных фракций в полимере придает ему высокие прочностные свойства, повышенную твердость, термостойкость и смещение температуры начала пластического течения в области более высоких температур [10].

Ранее [6, 7] было установлено, что Co-содержащие композитные материалы, содержащие в своем составе ПАН, проявляют наибольшую активность в реакции поликонденсации CO и H₂ – синтез Фишера–Тропша. Вследствие этого, в данной работе изучено влияние длины цепи полиакрилонитрила (ПАН) на каталитические свойства Co-содержащего композитного материала в реакции гидрирования CO.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтезированы образцы ПАН с различной молекулярной массой по следующей методике [3]: в воду объемом 300 мл добавляли 0.5 мл H₂SO₄ и 30 мл акрилонитрила. К данной смеси добавляли одновременно растворы инициаторов – (NH₄)₂S₂O₄ (0.1 г) и Na₂S₂O₄ (0.01 г), после пере-

Таблица 1. Характеристики синтезированных полимеров

Образец	Mn	Mw	Mw/Mn
ПАН-0	85900	224700	2.62
ПАН-II	38600	129200	3.35
ПАН-IV	27100	90200	3.33

мешивания реакционную смесь помещали в термостат и выдерживали в течение 20 мин, затем к ней добавляли 100 мл воды, 15 мл акрилонитрила и 0.1 мл серной кислоты; после этого реакционную систему оставляли на сутки. Синтезированный полимер, отделяли от раствора и промывали дистиллированной водой на стеклянном пористом фильтре, после чего сушили в вакуумной печи¹.

Различие в молекулярной массе достигалось варьированием количества инициатора (в 2 и 4 раза больше). Методом гелепроникающей хроматографии (ГПХ) было определено, что синтезированные полимеры обладают следующими характеристиками (табл. 1)².

Со-содержащие композиты на основе синтезированных ПАН с различной молекулярной массой были получены по методике, описанной в [6]. В качестве прекурсора металла использовали ацетат кобальта.

РФА выполняли при комнатной температуре на рентгеновском дифрактометре “Дифрей-401” (Россия) на $\text{CuK}\alpha$ -излучении с фокусировкой по Бреггу–Брентано.

Каталитические испытания проводили без стадии предварительного восстановления. Реакцию гидрирования СО осуществляли в проточной каталитической установке с фиксированным слоем катализатора в условиях непрерывной работы при давлении 2 МПа и объемной скорости подачи синтез-газа 1000 ч^{-1} (использовали синтез-газ с мольным отношением $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 2$) в интервале температур 220–400°C. Подъем температуры осуществляли ступенчато (на 20°C каждые 12 ч). В конце каждого температурного плато осуществляли отбор проб газа и жидкости на анализ.

Исходный синтез-газ и газообразные продукты синтеза анализировали методом ГАХ на хроматографе “Кристаллюкс-4000”. Детектор – катарометр, газ-носитель – гелий. При этом использовали две хроматографические колонки.

¹ Авторы выражают благодарность сотрудникам Лаборатории № 26 ИНХС РАН в помощи с осуществлением синтеза полимерных материалов и композитов на их основе.

² Авторы выражают благодарность профессору д.х.н. кафедры Высокомолекулярных соединений Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова Е.В. Черниковой за проведение исследований методом ГПХ.

Для разделения СО и N_2 применяли колонку, заполненную молекулярными ситами СаА (3 м × 3 мм). Температурный режим – изотермический, 80°C. Для разделения CO_2 и углеводородов $\text{C}_1\text{--C}_4$ применяли колонку, заполненную *Haye Sep R* (3 м × 3 мм). Температурный режим – программируемый, 80–200°C, 8°C/мин.

Для оценки активности катализатора использовали следующие показатели: удельная активность (количество молей СО, прореагировавших на 1 г Fe за 1 с):

$$A = \frac{n_{\text{CO}}^{\text{прореаг}}}{m_{\text{кат}} \times t} \text{ моль/г/с};$$

конверсия СО (процентное отношение массы прореагировавшего оксида углерода к массе СО, вошедшего в реакционную зону):

$$K = \frac{M_{\text{CO}}^{\text{прореаг}}}{M_{\text{CO}}^{\text{вх}}} \times 100\%;$$

выход продуктов (количество граммов продукта, полученного при пропускании через катализатор 1 м³ синтез-газа, приведенного к нормальным условиям):

$$B = \frac{M_{\text{прод}}}{V_{(\text{CO} + \text{H}_2)}} \times 100\%, \text{ г/м}^3;$$

селективность (процентное отношение углерода, пошедшего на образование продукта реакции, к общему количеству углерода, введенному в зону реакции):

$$S = \frac{M_{\text{целевого прод.}}}{\sum M_{\text{прод}}} \times 100\%.$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтезированные образцы Со-содержащих композитных материалов проявили высокую активность в реакции гидрирования СО. Степень превращения исходного СО на всех трех образцах стремилась к 100% (рис. 1).

Однако можно обратить внимание, что на образце, содержащем ПАН-0 полное превращение исходного СО достигалось при более низкой температуре – (320°C), чем на образцах, содержащих в своем составе ПАН-IV. На образцах ПАН-II и ПАН-IV полное превращение монооксида углерода достигалось при температуре 370°C. Этот эффект может быть связан с капсулированием активной Со-содержащей частицы; подобный эффект описан в [7]. На стадии приготовления прекурсора композита – совместный раствор, происходит образование комплексов связей [9] при взаимодействии полимерного клубка с солью кобальта. Поэтому можно предположить, что в случае полимера меньшей молекулярной массы

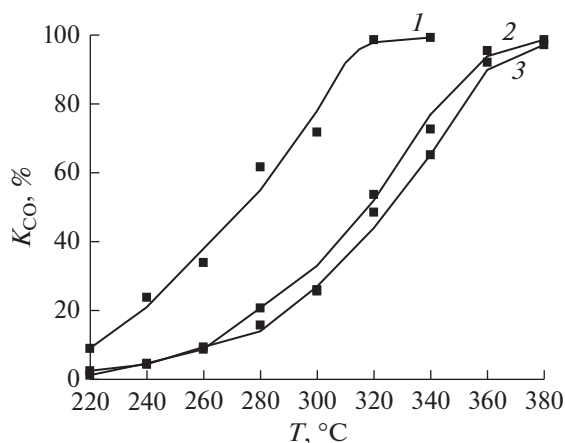


Рис. 1. Зависимость конверсии СО от температуры синтеза в присутствии Со-содержащих композитов на основе ПАН с различной молекулярной массой. 1 – ПАН-0; 2 – ПАН-II; 3 – ПАН-IV.

(следовательно, меньшего размера) происходит образование связей не только на поверхности, но и в глубине клубка. Таким образом, на стадии пиролиза полимерной матрицы, как следствие, происходит большая капсуляция активных частиц по сравнению с полимером большей молекулярной массы.

В пользу теории капсулирования частиц при синтезе композитов на основе высокомолекулярных ПАН свидетельствует так же характер зависимостей выходов основных продуктов реакции гидрирования СО от температуры (рис. 2 а и б).

Кривые зависимостей выход метана отчетливо показывают, что выход в два раза выше при температурах синтеза 220–270°C на образце, содержащем в своем составе высокомолекулярный ПАН. При повышении температуры гидрирования СО до 370°C образцы с низкомолекулярным

ПАН метанирут активной. Выход метана при высоких температурах на всех трех образцах Со композитов на основе ПАН с различными молекулярными массами практически одинаков и соответствует 130 г/м³ (рис. 2а).

Несколько иная картина наблюдалась при изучении зависимости выходов углеводородов C₂₊ от температуры. Во всем изученном температурном интервале (220–270°C) выход углеводородов C₂₊ был значительно (2–4 раза) выше на образце Со композита на основе высокомолекулярного ПАН (рис. 2б).

Такое различие в сравнение зависимостей выходов основных продуктов гидрирования СО от температуры говорит о том, что при синтезе Со-композитов на основе ПАН с низкой молекулярной массой происходит более глубокое “запечатывание” активной кобальтовой частицы, что согласуется с данными описанными в работе [11]. Видимо, плотная капсула при синтезе Со-композита на основе высокомолекулярного ПАН затрудняет сорбцию синтез-газа к поверхности активного центра при температурах 220–320°C.

В табл. 2 представлены показатели активности синтезированных Со-содержащих композитов и селективности в отношении образования продуктов гидрирования СО при температурах достижения практически количественного превращения монооксида углерода (K_{CO} ~ 100%).

Как видно из таблицы молекулярная масса ПАН в составе Со-композита практически не оказывала влияние на удельную максимальную активность синтезированных каталитических систем. Активность всех катализаторов на основе ПАН с различной молекулярной массой оставалась в интервале 20–23.7 мольСО/гМе с (10⁻⁶).

Селективность протекания реакции гидрирования СО свидетельствует о том, что основным

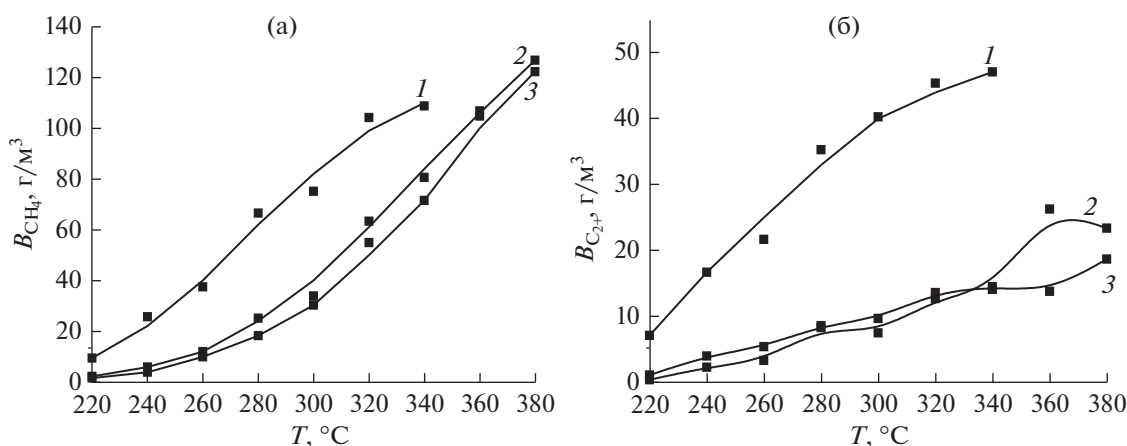


Рис. 2. Зависимость выхода метана (а) и углеводородов C₂₊ (б) от температуры в присутствии Со-композитов на основе ПАН с разной молекулярной массой. 1 – ПАН-0; 2 – ПАН-II; 3 – ПАН-IV.

Таблица 2. Активность синтезированных Со-содержащих композитов и селективность образования продуктов гидрирования СО

Образец	T, °C	A, мольСО/ гМе с (10 ⁻⁶)	Селективность, %			
			C ₁	C ₂ -C ₄	C ₅ +	СО ₂
Со-ПАН-0	320	22.7	56	11	16	17
Со-ПАН-II	380	23.7	63	9	4	24
Со-ПАН-IV	380	20	62	4	6	28

продуктом на всех трех синтезированных образцах является метан. Кроме того, с уменьшением молекулярной массы используемого ПАН уменьшается селективность реакции в отношении образования углеводородов C₂₊.

Этот факт может быть связан с особенностью активных центров Со-катализаторов гидрирования СО. Как известно [12] на центрах, представляющих собой кристаллиты металлического Со, происходит диссоциативная адсорбция СО с генерацией активного поверхностного углерода, гидрирование которого приводит к образованию СН₄. Наличие в исследуемых композитах фаз металлического кобальта и, как следствие сильных гидрирующих центров, доказанное данными рентгенофазового анализа (рис. 3а, б).

Данные рис. 3а демонстрируют, что все три образца композиционных материалов по фазовому составу одинаковы. В каждом композите основной металлической фазой является высокотемпературная гранецентрированная фаза кобальта (ГЦК Со). Также, в основании пика Со (111) наблюдаются слабые наплывы, что говорит о незначительном присутствии гексагонального кобальта (ГПУ Со). Во всех образцах происходит графитизация, о чем свидетельствует пик С (002).

На рис. 3б представлен пик, соответствующий максимальному по интенсивности пику Со, т.е. плоскости отражения (111). Видно, что все пики симметричные, но центр тяжести интерференционного максимума образца ПАН_Со_0_700 по отношению к остальным смещен в малоугловую область. Это свидетельствует о том, что период решетки Со в данном образце больше по сравнению с двумя остальными, что может быть связано с большим размером частиц.

Образцы композитов Со-ПАН проявляют высокую активность в метанировании СО, однако более тяжелые продукты на них практически не образуются. Так как именно оксидная фаза катализаторов гидрирования СО играет определяющую роль в образовании жидких продуктов [13], а данные РФА демонстрируют преобладающее присутствие в образцах фаз металлического кобальта, то можно предположить, что синтезированные композиты Со-ПАН не содержат кислотных центров и не способны катализировать образование жидких углеводородов из СО и Н₂, поскольку не имеют на своей поверхности центров полимеризации.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что молекулярная масса

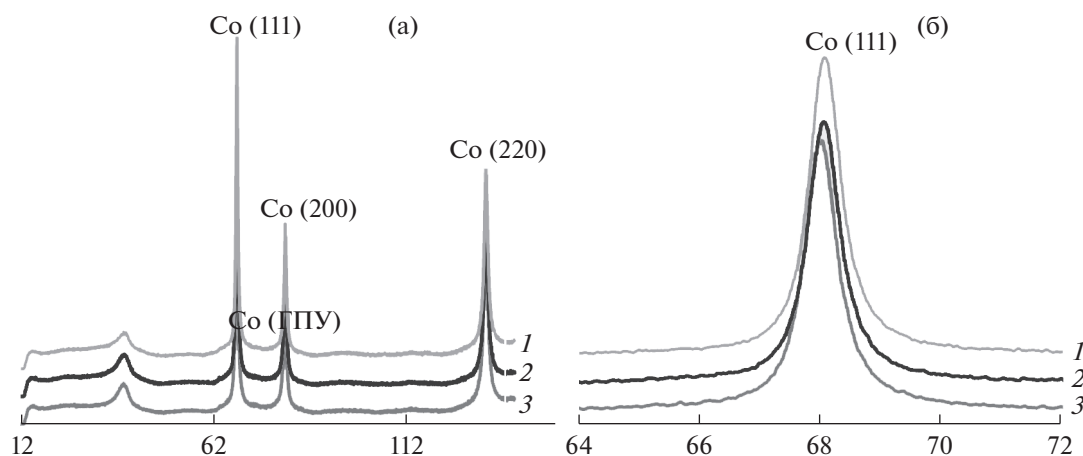


Рис 3. Рентгенограммы образцов композиционных материалов: а) общий вид рентгенограммы образцов композитов; б) пик дифракции в области $2\theta = 64-72^\circ$. 1 – ПАН-V; 2 – ПАН-II; 3 – ПАН-0.

исходного ПАН, используемого для синтеза Со-композитного катализатора реакции гидрирования СО, оказывает влияние на свойства описанного контакта. Со-композитные катализаторы на основе ПАН с различной молекулярной массой проявили высокую активность в реакции гидрирования СО. Конверсия исходного СО при этом стремилась к 100% на всех синтезированных образцах. Однако, количественное превращение исходного СО на Со-композите на основе ПАН с наибольшей молекулярной массой было достигнуто при температуре 320°C, на Со-композитах на основе ПАН с меньшей молекулярной массой – при 380°C, что свидетельствует о возможности различной капсуляции активных частиц в композитах. При повышении температуры гидрирования СО плотность капсулы содержащей активные частицы Со, открывая доступ к сорбции исходного СО.

Методом РФА показано наличие в исследуемых композитах фаз металлического кобальта и, как следствие сильных гидрирующих центров. Основным продуктом синтеза при количественном превращении исходного СО на всех синтезированных образцах Со композитов на основе ПАН с различной молекулярной массой являлся метан.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН при финансовой поддержке ФАНО России

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е.* Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000. 617 с.
2. *Ефимов М.Н., Земцов Л.М., Карпачева Г.П., Ермилова М.М., Орехова Н.В., Терещенко Г.Ф., Дзидзигури Э.Л., Содорова Е.Н.* // Вестник МИТХТ. Сер. Химия и технология неорганических веществ. 2008. Т. 3. № 1. С. 48.
3. *Земцов Л.М., Карпачева Г.П., Ефимов М.Н., Муратов Д.Г., Багдасарова К.А.* // Высокомолекул. соед. Сер. А. 2006. Т. 48. С. 977
4. *Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Джарималиева Г.И.* // Усп. химии. 2011. Т. 80. № 3. С. 272.
5. *Kravchenko T.A., Khorolskaya S.V., Polyansky L.N., Kipriyanova E.S.* Nanocomposites: synthesis, characterization and applications. Hauppauge, New York, 2013. 430 p.
6. *Куликова М.В., Земцов Л.М., Сагитов С.А., Ефимов М.Н., Крылова А.Ю., Карпачева Г.П., Хаджиев С.Н.* Химия твердого топлива. 2014. № 2. С. 32.
7. *Kulikova M.V., Ivantsov M.I., Efimov M.N., Zemtsov L.M., Chernavskii P.A., Karpacheva G.P., Khadzhiev S.N.* // Eur. Chem. Bull. 2015. V. 4. №4. P. 181.
8. *Куликова М.В., Иванцов М.И., Земцов Л.М., Чернавский П.А., Карпачева Г.П., Бондаренко Г.Н., Хаджиев С.Н.* Нефтехимия. 2015. Т. 55. № 3. С. 213 [Petrol. Chemistry. 2015. V. 55. № 3. P. 202.]
9. *Хаджиев С.Н., Куликова М.В., Иванцов М.И., Земцов Л.М., Карпачева Г.П., Муратов Д.Г., Бондаренко Г.Н., Окнина Н.В.* // Наногетерогенный Катализ. 2016. Т. 1. № 1. С. 63 [Petrol. Chemistry. 2016. V. 56. № 6. P. 522].
10. <http://helpiks.org/2-38742.html>. (дата обращения: 15.02.2018г).
11. *Иванцов М.И.* Дис. на соискание степени канд. хим. наук. ИНХС РАН. Москва. 2017. 128 с.
12. *Лapidус А.Л., Крылова А.Ю.* // РХЖ им. Менделеева. 2000. Т. 154. № 1. С.43.
13. *Крылова А.Ю., Малых О.А., Емельянова Г.И., Лapidус А.Л.* Кинетика и катализ. 1989. Т. 30. № 6. С. 1495.