



УДК 544.478, 544.478-03

## ПОЛИМЕРНЫЕ МАГНИТООТДЕЛЯЕМЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

## POLYMER MAGNETICALLY RECOVERABLE CATALYSTS

**Щеглов Максим Евгеньевич**

магистрант кафедры биотехнологии и химии,  
Тверской государственной технической университет  
maximsheglov@gmail.com

**Манаенков Олег Викторович**

кандидат химических наук, доцент,  
доцент кафедры биотехнологии и химии,  
Тверской государственной технической университет  
ovman@yandex.ru

Shcheglov Maxim Evgenyevich  
Master of department of Biotechnology  
and Chemistry,  
Tver State Technical University  
maximsheglov@gmail.com

**Manaenkov Oleg Viktorovich**

Candidate of chemical sciences,  
Associate professor of department of  
Biotechnology and Chemistry,  
Tver State Technical University  
ovman@yandex.ru

**Аннотация.** Данная статья посвящена изучению влияния магнитно-отделяемого Ru-содержащего катализатора на основе сверхсшитого полистирола, предназначенного для получения этиленгликоля и пропиленгликоля. Многоатомные спирты являются важным сырьем и широко используются в различных отраслях современной промышленности. Этиленгликоль и пропиленгликоль применяются в производстве лекарственных препаратов, топлива, ПАВ, антифризов, смазочных материалов и растворителей.

**Ключевые слова:** магнитные наночастицы, нанокатализаторы, магнитно-отделяемые катализаторы, каталитически активные вещества.

**Annotation.** This article is devoted to the study of the effect of a magnetically separable Ru-containing catalyst based on supercross-linked polystyrene intended for the production of ethylene glycol and propylene glycol. Polyhydric alcohols are an important raw material and are widely used in various industries of modern industry. Ethylene glycol and propylene glycol are used in the manufacture of pharmaceuticals, fuel, surfactants, antifreezes, lubricants and solvents.

**Keywords:** magnetic nanoparticle catalysts magnetically recoverable catalysts, the catalytically active substance.

В последние годы получение утилизируемых практичных и устойчивых катализаторов является одним из самых важных направлений как в лабораторных исследованиях, так и промышленности [1, с. 5]. Гетерогенизация высокоактивных нанокатализаторов на различные органические или неорганические носители является наиболее результативной стратегией для достижения эффективной регенерации катализатора [2, с. 14].

Исходя из этого, комбинация каталитических веществ с магнитными наночастицами (МНЧ) получила значительное внимание со стороны исследователей, и в настоящее время это направление активно развивается [3, с. 32]. Магнитные наночастицы наряду с другими видами наночастиц, являются предметом всестороннего изучения в физике, химии, биологии и медицине [4, с. 1894]. Это, прежде всего, связано с простотой получения и функционализацией таких катализаторов, а так же с их хорошей стабильностью.

Как и любые другие виды наночастиц, в МНЧ проявляют ряд необычных свойств, связанных с проявлением квантово-размерных эффектов, например: суперпарамагнетизм, большой магнитокалорический эффект, повышенная намагниченность и магнитная анизотропия, которыми можно управлять с помощью внешнего магнитного поля. Важно, что эти свойства проявляются только в присутствии магнитного поля, а при его удалении они исчезают [5, с. 1223].

Использование магнитных наночастиц даёт возможность получить высокие значения каталитической активности и селективности. Благодаря своим магнитным свойствам и размерам появляется возможность быстрого и удобного отделения катализатора от катализата [6, с. 3430].

В последнее время МНЧ были успешно использованы для иммобилизации большого разнообразия катализаторов на основе переходных металлов, органокатализаторов и биокатализаторов [7, с. 367].

Нанокатализаторы, занимают промежуточное положение между гомогенными и гетерогенными катализаторами и обладают высоким соотношением площади поверхности к объему, являются перспективной альтернативой традиционным катализаторам. Существенное повышение каталитической активности, селективности и стабильности может быть реализовано путем варьирования размера, морфологии, формы, состава и электронной структуры таких частиц [8, с. 3042].

МНЧ подвергаются функционализации и служат подложкой для формирования каталитических комплексов, обладающих уникальными каталитическими свойствами за счет большой площади поверхности и, как следствие, увеличенного числа активных центров [9, с. 2070]. За счет легкого отделения от реакционной массы магнитные наночастицы имеют важное преимущество.

Примерами магнитных наночастиц являются магнетит ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), маггемит ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), гематит ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), другие оксиды  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , а также ферриты  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .



МНЧ могут быть покрыты различными каталитически активными веществами. Например, покрытие платины активно используется в процессах гидрирования [10, с. 2069]. Магнитные катализаторы с покрытием палладия применяются для каталитического гидрирования и в реакциях органической химии. Магнитно-отделяемые катализаторы с родиевым покрытием применяются в процессах гидрирования бензола и циклогексана [11, с. 1247].

Основным принципом химического синтеза наночастиц является инициация химической реакции и дальнейший контроль над процессами нуклеации и роста получаемого продукта. Понимание сущности этих процессов, а так же овладение контролем над ними обуславливают успешность достижения поставленной цели – получения монодисперсных наночастиц с заданным составом и формой [12, с. 5303].

Существует большое разнообразие носителей для магнитно-отделяемых катализаторов ( $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ , C) обладающих важными для катализа свойствами: Инертность, механическая прочность (истирание), стабильность в условиях реакции, высокая удельная поверхность [13, с. 1964].

**Целью работы** является разработка метода получения магнитноотделяемого сверхсшитого полистирола для дальнейшего использования в качестве носителя каталитически активных веществ.

Сверхсшитый полистирол (СПС) является хорошей альтернативой данным носителям, т.к.обладает необычными свойствами, которые определяют его применение в качестве носителя для катализаторов:

- 1) наличие транспортных макропор диаметром до 100 нм;
- 2) каталитическая инертность поверхности
- 3) высокая механическая прочность

*Методика получения магнитно-отделяемого сверхсшитого полистирола*

В 10 мл этилового спирта растворили 6-водное хлорное железо (III) и ацетат натрия в соотношении 1 : 1. Затем в полученный раствор добавили 0,3 г измельченного СПС марки MN270. Раствор перемешивали до полного смачивания СПС. Приготовленный раствор оставляли сохнуть при 40 °С до полного испарения этилового спирта. Полученный сухой порошок смачивали 3–5 каплями этиленгликоля. Затем образец заворачивали в кусок стеклоткани и нагревали в трубчатой печи в атмосфере аргона до 300 °С со скоростью нагрева 2 °С/мин. При данной температуре образец выдерживали в течение 5 часов, после чего охлаждали до комнатной температуры. Полученный образец промывали несколько раз дистиллированной водой и этиловым спиртом.

*Методика приготовления Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ MN270*

0,1928 г тригидрохлорида рутения было растворено в 10 мл комплексного растворителя. Методом пропитки по влажёмкости 1,5 г Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> / MN270 были пропитаны приготовленным раствором. Полученный образец оставили на 15 минут, после чего высушили в сушильном шкафу при температуре 70 °С до полного высыхания при частом перемешивании. Высушенный образец диспергировали в 15 мл дистиллированной воды, нагретой до 70 °С.

При 70 °С с использованием рН-метра и 0,2 н раствора NaOH при постоянном перемешивании стеклянной палочкой довели рН раствора до 10, затем при тех же условиях используя 30 % раствор перекиси водорода довели рН до 4, после чего снова 0,2 н раствором NaOH довели рН до 10. С помощью магнита отделили катализатор от жидкости и промыли несколько раз дистиллированной водой. Полученный образец высушили в сушильном шкафу при температуре 70 °С

*Результаты и обсуждение*

Описанным выше методом было приготовлено 3 образца магнитно-отделяемого сверхсшитого полистирола с разным содержанием 6-водного хлорного железа (III) и ацетата натрия (0,5, 0,25, 0,125 г).

Методом низкотемпературной адсорбции азота было определено распределение пор по объему, в зависимости от диаметра, результаты представлены на рисунке 1.

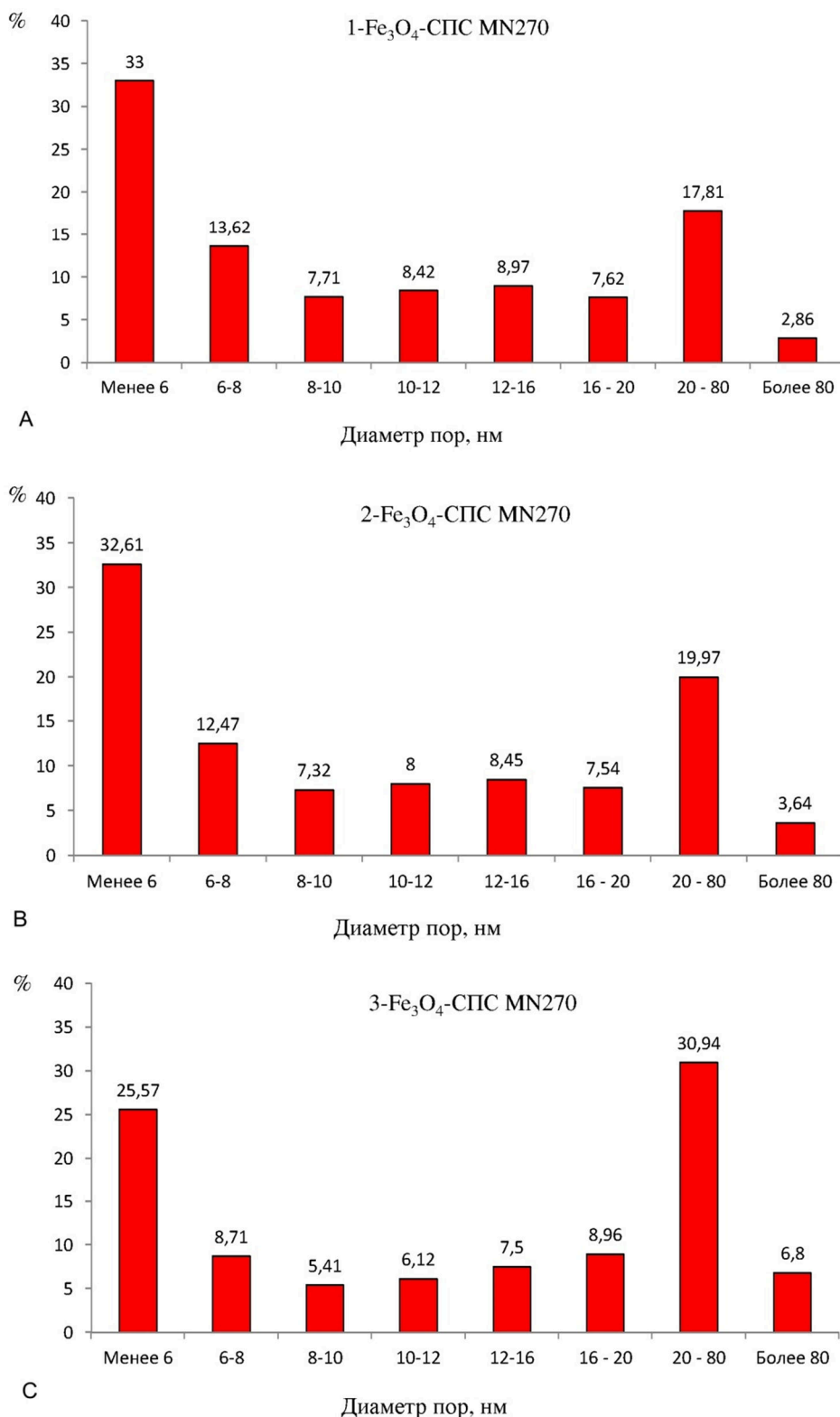
Анализируя полученные экспериментальные данные видно, что в основном во всех образцах преобладают микропоры и малые мезопоры диаметром < 6н.

Результаты исследования удельной площади поверхности представлены в таблице 1

**Таблица 1** – Удельная поверхность поверхности образцов

Образец	Модель БЭТ		Модель Ленгмюра		t-график		
	$S_{БЭТ}, м^2/г$	$k_{БЭТ}$	$S_L, м^2/г$	$k_L$	$S_t, м^2/г$	$k_t$	$V, см^3/г$
СПС MN270	1075	0,99964	1191	0,9996	265 <sup>1</sup> ; 807 <sup>2</sup> ; 1072 <sup>3</sup>	0,99816	0,36651
1-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -СПС MN270	450	0,99976	480	0,9992	160 <sup>1</sup> ; 289 <sup>2</sup> ; 449 <sup>3</sup>	0,99902	0,13060
2-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -СПС MN270	656	0,99958	752	0,9998	158 <sup>1</sup> ; 498 <sup>2</sup> ; 656 <sup>3</sup>	0,99878	0,22643
3-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -СПС MN270	730	0,99959	825	0,9996	224 <sup>1</sup> ; 506 <sup>2</sup> ; 730 <sup>3</sup>	0,99735	0,22545

<sup>1</sup>) – удельная площадь поверхность по расчету модели t-график; <sup>2</sup>) – удельная площадь поверхности микропор; <sup>3</sup>) – общая удельная площадь поверхности;  $S_L$  – удельная площадь поверхности (модель Ленгмюра);  $k_L$  – корреляционный коэффициент (модель Ленгмюра);  $S_{БЭТ}$  – удельная площадь поверхности (модель БЭТ);  $k_{БЭТ}$  – корреляционный коэффициент (модель БЭТ);  $S_t$  – удельная площадь поверхности (t-график);  $k_t$  – корреляционный коэффициент (t-график),  $V$  – объём микропор



**Рисунок 1** – Диаграмма распределения пор по объему в зависимости от их диаметра в образце:  
 А – образец содержит 0,5 г FeCl<sub>3</sub> и 0,5 г CH<sub>3</sub>COONa; В – образец содержит 0,25 г FeCl<sub>3</sub> и 0,25 г CH<sub>3</sub>COONa;  
 С – образец содержит 0,125 г FeCl<sub>3</sub> и 0,125 г CH<sub>3</sub>COONa

По данным из таблицы 1 была построена диаграмма зависимости удельной площади поверхности от массы FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O содержащегося в образце (рис. 2).

При заполнении пор СПС MN270 частицами Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> происходило внутри пор. Но так же значительная часть прикреплалась на поверхность полимера, тем самым снижая удельную площадь поверхности.

В таблице 3 представлен элементный анализ 3 % Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> / MN270

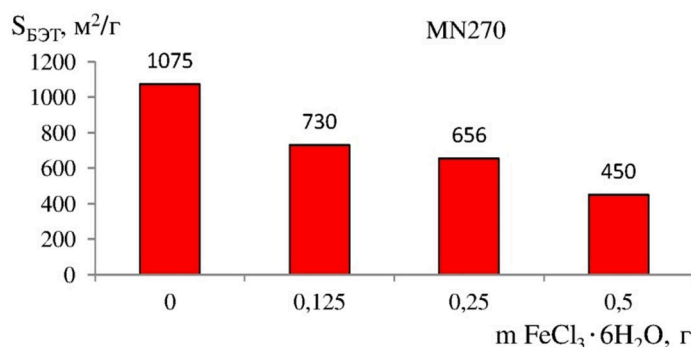


Рисунок 2 – Диаграмма зависимости удельной площади поверхности от массы FeCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O

Таблица 3 – Элементный анализ образца

Образец:	Содержание, %	
	Fe	Ru
3 % Ru/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -СПС MN270 (1:2)	19,8/19,4 (19,6)	2,7/2,5 (2,6)

Как видно из таблицы, используя методику описанную выше, катализатор получается с необходимым содержанием Ru.

В результате тестирования в процессе каталитического гидрогенолиза целлюлозы были получены следующие данные: Селективность ПГ составляет 11 %, селективность ПГ 9 % при 100 % конверсии субстрата (целлюлоза).

На основании полученных данных тестирования можно сделать вывод о том разработанная методика получения магнитно отделяемого сверхсшитого полистирола является успешной. Полученные образцы имеют высокие значения пористости и обладают большой площадью поверхности. Методика функционализации сверхсшитого полистирола каталитически активным рутением, так же является успешной. Полученный катализатор показал относительно-высокие результаты, и может в дальнейшем быть использован для реакций данного типа.

Полученные результаты, а также стабильность катализатора 3 % Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> в гидротермальных условиях и возможность его легкого извлечения из реакционной смеси посредством внешнего магнитного поля делают данный катализатор перспективным для промышленного применения в области переработки биомассы до химикатов с высокой добавочной стоимостью и сырья для производства биотоплива.

### Литература:

1. Anastas P.T. Green Chemistry Theory and Practice / P.T. Anastas, J.C. Warner // Oxford University Press : Oxford, 1998. – P. 30.
2. Introduction to Green Chemistry / A.S. Matlack [et al.]. – Marcel Dekker : New York, 2001. – 564 p.
3. Clark J.H. Handbook of Green Chemistry and Technology / J.H. Clark, D.J. Macquarrie // Blackwell Publishing Abingdon. – 2002. – № 76. – P. 237.
4. Sreedhar B., Kumar A.S., Reddy P.S. Magnetically separable Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles: an efficient catalyst for the synthesis of propargylamines // Tetrahedron Lett. – 2010. – 14. – P. 1891–1895.
5. Lu A.-H. Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application / A.-H. Lu, E.L. Salabas, F. Schüth // Angew. Chem. Int. Ed. – 2007. – 46. – P. 1222–1244.
6. Shylesh S. Magnetically Separable Nanocatalysts: Bridges between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis / S. Shylesh, V. Schünemann, W.R. Thiel // Angew. Chem. Int. Ed. – 2010. – 49. – P. 3428–3459.
7. Zhu Y. Magnetic Nanocomposites: A New Perspective in Catalysis / Y. Zhu, L.P. Stubbs, F. Ho, R. Liu, C.P. Ship, J.A. Maguire, N.S. Hosmane // Chem. Cat. Chem. – 2010. – 2. – P. 365–374.
8. Polshettiwar V. Magnetically Recoverable Nanocatalysts / V. Polshettiwar, R. Luque, A. Fihri, H. Zhu, M. Bouhrara, J.-M. Basset // Chem. Rev. – 2011. – 111. – P. 3036–3075.
9. Baig R.B.N. Magnetically retrievable catalysts for organic synthesis / R.B.N. Baig, R.S. Varma // Chem. Commun. – 2013. – 49. – P. 752–770.
10. Trost B.M. Non-Metathesis Ruthenium-Catalyzed C-C Bond Formation / B.M. Trost, F.D. Toste, A.B. Pinkerton // Chem. Rev. – 2001. – 101. – P. 2067–2096.
11. Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media / R. Massart [et al.] // IEEE Trans. Magn. – 1981. – 2. – P. 1247–1248.
12. Bronstein L.M. Dendrimers as Encapsulating, Stabilizing, or Directing Agents for Inorganic Nanoparticles / L.M. Bronstein, Z.B. Shifrina // Chem. Rev. – 2011. – 111. – P. 5301–5344.
13. Jacinto M.J. Preparation of supported Pt(0) nanoparticles as efficient recyclable catalysts for hydrogenation of alkenes and ketones / M.J. Jacinto, R. Landers, L.M. Rossi // Catal. Commun. – 2009. – 10. – P. 1971.

**References:**

1. Anastas P.T. *Green Chemistry Theory and Practice* / P.T. Anastas, J.C. Warner // Oxford University Press : Oxford, 1998. – P. 30.
2. *Introduction to Green Chemistry* / A.S. Matlack [et al.]. – Marcel Dekker : New York, 2001. – 564 p.
3. Clark J.H. *Handbook of Green Chemistry and Technology* / J.H. Clark, D.J. Macquarrie // Blackwell Publishing Abingdon. – 2002. – № 76. – P. 237.
4. Sreedhar B., Kumar A.S., Reddy P.S. Magnetically separable Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles: an efficient catalyst for the synthesis of propargylamines // *Tetrahedron Lett.* – 2010. – 14. – P. 1891–1895.
5. Lu A.-H. *Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application* / A.-H. Lu, E.L. Salabas, F. Schüth // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2007. – 46. – P. 1222–1244.
6. Shylesh S. Magnetically Separable Nanocatalysts: Bridges between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis / S. Shylesh, V. Schünemann, W.R. Thiel // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2010. – 49. – P. 3428–3459.
7. Zhu Y. *Magnetic Nanocomposites: A New Perspective in Catalysis* / Y. Zhu, L.P. Stubbs, F. Ho, R. Liu, C.P. Ship, J.A. Maguire, N.S. Hosmane // *Chem. Cat. Chem.* – 2010. – 2. – P. 365–374.
8. Polshettiwar V. *Magnetically Recoverable Nanocatalysts* / V. Polshettiwar, R. Luque, A. Fihri, H. Zhu, M. Bouhrara, J.-M. Basset // *Chem. Rev.* – 2011. – 111. – P. 3036–3075.
9. Baig R.B.N. Magnetically retrievable catalysts for organic synthesis / R.B.N. Baig, R.S. Varma // *Chem. Commun.* – 2013. – 49. – P. 752–770.
10. Trost B.M. *Non-Metathesis Ruthenium-Catalyzed C-C Bond Formation* / B.M. Trost, F.D. Toste, A.B. Pinkerton // *Chem. Rev.* – 2001. – 101. – P. 2067–2096.
11. Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media / R. Massart [et al.] // *IEEE Trans. Magn.* – 1981. – 2. – P. 1247–1248.
12. Bronstein L.M. *Dendrimers as Encapsulating, Stabilizing, or Directing Agents for Inorganic Nanoparticles* / L.M. Bronstein, Z.B. Shifrina // *Chem. Rev.* – 2011. – 111. – P. 5301–5344.
13. Jacinto M.J. Preparation of supported Pt(0) nanoparticles as efficient recyclable catalysts for hydrogenation of alkenes and ketones / M.J. Jacinto, R. Landers, L.M. Rossi // *Catal. Commun.* – 2009. – 10. – P. 1971.