

磁性钯催化剂的制备及 催化聚苯乙烯加氢的动力学研究

黄辉¹, 周俊涛¹, 应勤荣², 陶士英³

(1. 宁波工程学院化工学院, 浙江 宁波 315016; 2. 道达尔石化(宁波)有限公司, 浙江 宁波 315204; 3. 宁波诺丁汉大学工程系, 浙江 宁波 315100)

摘要:采用原位法制备了以四氧化三铁为磁核的磁性钯催化剂,进行了VSM、TEM、ICP-AES、XRD等表征与测试,并考察了磁性钯催化剂催化聚苯乙烯加氢制备聚环己基乙烯的反应动力学。在消除内外扩散影响的情况下,通过测定不同反应温度时反应过程中聚苯乙烯浓度随反应时间的变化关系,得到聚苯乙烯催化加氢动力学模型,其中对聚苯乙烯呈一级反应,而对氢气呈零级反应,反应活化能为51.4 kJ/mol。磁性钯催化剂具有很好的磁分离性能。

关键词:磁性;钯催化剂;聚苯乙烯;加氢

中图分类号:TQ032.4

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)04-0070-04

Preparation of magnetic palladium catalyst and its kinetic study of polystyrene hydrogenation

HUANG Hui¹, ZHOU Jun-tao¹, YING Qin-rong², TAO Shi-ying³

(1. School of Chemical Engineering, Ningbo University of Technology, Ningbo 315016, China;

2. Total Petrochemicals (Ningbo) Ltd., Ningbo 315204, China;

3. Division of Engineering, University of Nottingham Ningbo China, Ningbo 315100, China)

Abstract: Magnetic palladium catalyst is synthesized by *in situ* method with ferroferric oxide as magnetic core. The samples are characterized by vibrating sample magnetometer (VSM), transmission electron microscopy (TEM), inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-AES) and X-ray diffraction (XRD). Kinetic study of hydrogenation of polystyrene to poly(cyclohexylethylene) is conducted over magnetic palladium catalyst. The relationship between reaction time and polystyrene concentration is determined at different reaction temperatures under conditions of eliminating both internal and external diffusion. The kinetic model indicates that hydrogenation of polystyrene to poly(cyclohexylethylene) over magnetic palladium catalyst is first order with respect to polystyrene and zero order with respect to hydrogen. The activation energy is 51.4 kJ/mol. The prepared magnetic palladium catalyst has good magnetic separation ability.

Key words: magnetic; palladium catalyst; polystyrene; hydrogenation

聚苯乙烯是一种热塑性树脂,具有透明性高、绝缘性好、耐水耐腐蚀、易于加工成型等优点,作为通用塑料之一,大量应用于汽车、电器、食品包装、日用品等领域。聚苯乙烯受其结构限制,存在一定的局限性,如其热变形温度相对较低,玻璃化转变温度不高,抗氧化性能不足等。而当聚苯乙烯结构中苯环上的C=C不饱和双键加氢饱和得到聚环己基乙烯后,其各种性能都具有大幅的改善:玻璃化温度提高,耐热性更好,同时具有更高的透明度和相对低的密度,在电子通讯、光学材料、光存储介质、航空航天领域具有广阔的市场前景^[1]。因此,聚苯乙烯的催化加氢改性技术受到了国内外学者的广泛关注,其中非均相催化加氢工艺在后续产物分离及避免催化

剂残留等方面的优势,尤其受到研究者的重视^[2]。对于非均相催化加氢体系而言,聚苯乙烯的相对分子质量较大,分子较长,几乎无法扩散进入固体催化剂的内部孔道,而只能利用固体催化剂的外表面进行加氢反应,导致通常以加大催化剂用量或减小催化剂粒度来获得充足的催化剂外表面,加大了催化剂后过滤分离难度,也容易引起筛网堵塞或催化剂的流失。磁分离技术具有省时、价廉、安全的优点,在固体催化剂中引入具有磁性组分,可以通过磁分离技术有效提高催化剂的分离效率和效果,磁性催化剂的制备及其催化应用已成为学术界的研究热点^[3-6]。

笔者以超顺磁的Fe₃O₄组分作为磁核,采用原

位法合成得到磁性钯催化剂,对其进行 XRD、ICP-AES、VSM 和 TEM 等表征分析,并在间歇高压釜中研究了磁性钯催化剂催化聚苯乙烯加氢制备聚环己基乙烯的反应动力学。

1 实验部分

1.1 实验原料

正硅酸四乙酯、氨水、GPTMS、十氢萘(国药集团化学试剂有限公司生产, A. R.); 四氧化三铁(上海晶纯试剂有限公司生产, 质量分数 $\geq 99.5\%$); 硝酸钯水合物(上海晶纯试剂有限公司生产, Pd 质量分数 $\geq 39.0\%$); 聚苯乙烯(上海赛科石油化工有限责任公司生产, GPPS-123); 氮气(宁波方辛气体有限公司生产, 质量分数 $> 99.9\%$); 氢气(苏州金特高纯气体有限公司生产, 质量分数 $> 99.99\%$)。

1.2 磁性钯催化剂制备

原位法制备磁性钯催化剂的过程参考文献[7]。将 3 mL 正硅酸四乙酯、3 mL GPTMS 和 0.85 g Fe_3O_4 加入到 10 mL 氨水与 20 mL 去离子水的混合溶液中, 超声 30 min 后室温下搅拌 24 h, 然后在 80°C 下蒸发溶液, 将得到的产物 120°C 下干燥 12 h。将干燥后的产物 $\text{SiO}_2\text{-org}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 加入到 30 mL 硝酸钯水合物溶液中, 100°C 下搅拌 2 h。最后过滤、分离、干燥得到磁性钯催化剂 $\text{Pd}/\text{SiO}_2\text{-org}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 。

1.3 加氢反应实验方法

在 50 mL 的微型高压反应釜中加入质量分数为 3% 聚苯乙烯的十氢萘溶液和与聚苯乙烯等质量的磁性钯催化剂, 经氮气试压、氢气置换后加热到所需的反应温度, 再在 1 000 r/min 转速下通入氢气, 增压到 5.5 MPa。反应过程中记录氢气压力及消耗量。反应结束后, 冷却至室温, 产物经磁性分离催化剂稀释后, 于 261.5 nm 波长下用紫外-可见分光光度计测定吸光度 A , 并通过标准曲线方程 $C_A = -1.07114 \times 10^{-4} + 0.00564A$ ($R = 0.9991$) 计算苯环浓度 C_A , 最后通过公式 $X = (1 - C_A/C_{A0}) \times 100\%$ 得到加氢度 X 。

1.4 催化剂表征与测试

采用德国 Bruker AXS D8 Advance 型 X 射线衍射仪分析样品的晶相。通过美国 Lake Shore 7410 型振动样品磁强计测试样品的磁滞回线。催化剂中 Pd 元素的质量分数经美国 Perkin-Elmer Optima 2100 型电感耦合等离子体发射光谱仪检测得到。催化剂颗粒分布由美国 FEI Tecnai F20 型透射电子显微镜测定。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

催化剂制备过程中处于不同阶段的磁核 Fe_3O_4 、包裹后的 $\text{SiO}_2\text{-org}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 和 $\text{Pd}/\text{SiO}_2\text{-org}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 催化剂的晶相用 X 射线衍射仪进行表征, 结果如图 1 所示。从图 1 可以看出, 所有样品的谱图在 $2\theta = 30.1^\circ$ 、 35.5° 、 37.1° 、 43.1° 、 53.5° 、 57.0° 、 62.6° 和 74.0° 等处出现了明显的衍射峰, 经 Jade 软件分析可归属为 Fe_3O_4 (PDF No. 65-3107) 特征峰, 这说明所采用的磁核 Fe_3O_4 的晶相在催化剂的制备过程中没有发生变化。而 $\text{Pd}/\text{SiO}_2\text{-org}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 催化剂谱图中, 并未在 $2\theta = 40.1^\circ$ 、 46.7° 和 68.2° 处出现明显的 Pd (PDF No. 65-6174) 特征峰, 这是由 Pd 组分未成功负载或在 $\text{SiO}_2\text{-org}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 表面高度分散引起的。而对于理论钯质量分数为 5% 的磁性钯催化剂经 ICP-AES 测定其实际钯质量分数为 4.97%, 意味着原位法成功地制备得到了 $\text{Pd}/\text{SiO}_2\text{-org}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 催化剂。

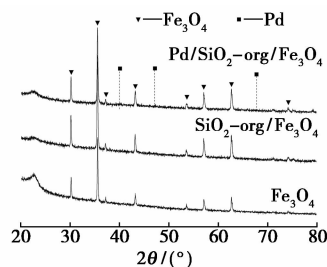


图 1 Fe_3O_4 、 $\text{SiO}_2\text{-org}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 和 $\text{Pd}/\text{SiO}_2\text{-org}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的 XRD 图

Fe_3O_4 、 $\text{SiO}_2\text{-org}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 和 $\text{Pd}/\text{SiO}_2\text{-org}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的 TEM 图如图 2 所示。由图 2 可见, 所采用的磁核 Fe_3O_4 呈方形, 粒径较大, 不是太均一, 在 68 ~ 128 nm, 如图 2(a) 所示; 当在 Fe_3O_4 表面覆盖 SiO_2 及有机官能团后所得到的 $\text{SiO}_2\text{-org}/\text{Fe}_3\text{O}_4$, 其表面包裹层较为均匀, 平均厚度在 35 nm 左右, 如图 2(b) 所示; 而对于 $\text{Pd}/\text{SiO}_2\text{-org}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 催化剂, 可以发现催化剂颗粒表面的 Pd 颗粒粒径较小, 平均粒径为 7 nm 左右, 同时其分散度较高, 与对应的 XRD 表征结果一致, 如图 2(c) 所示。

为了考察所得的样品的磁性能, 利用振动样品磁强计在磁场强度 $-20\,000 \sim 20\,000$ Oe 内于室温下分别测定了 Fe_3O_4 、 $\text{SiO}_2\text{-org}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 和 $\text{Pd}/\text{SiO}_2\text{-org}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的磁性, 对应的磁滞回线如图 3 所示。从图 3 中可以看出, 随着外加磁场的增强, 样品的磁化

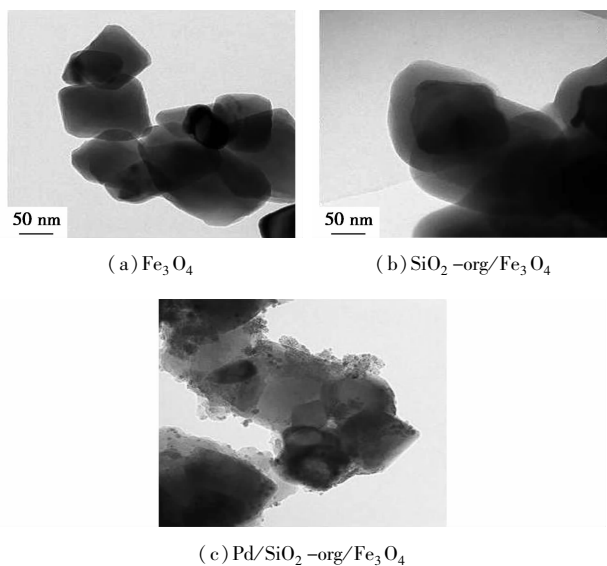
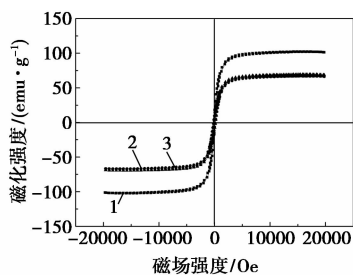


图 2 Fe_3O_4 、 $\text{SiO}_2\text{-org}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 和 $\text{Pd}/\text{SiO}_2\text{-org}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的 TEM 图

强度也均增强;当外加磁场达 $\pm 20\ 000$ Oe 时, Fe_3O_4 的比饱和和磁化强度达到了 $102.3\ \text{emu/g}$, 而被有机层包裹后的 $\text{SiO}_2\text{-org}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的比饱和和磁化强度下降到 $67.0\ \text{emu/g}$, 最后制备得到的 $\text{Pd}/\text{SiO}_2\text{-org}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 催化剂的比饱和和磁化强度为 $69.3\ \text{emu/g}$, 说明以四氧化三铁为磁核的原位法制备的磁性钯催化剂仍具有较好的磁性, 可适用于溶液中的磁分离。

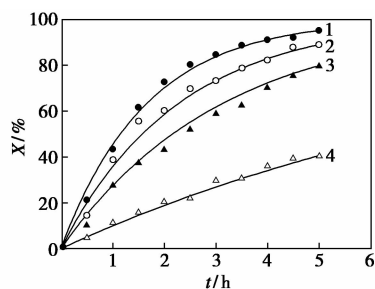


1— Fe_3O_4 ; 2— $\text{SiO}_2\text{-org}/\text{Fe}_3\text{O}_4$; 3— $\text{Pd}/\text{SiO}_2\text{-org}/\text{Fe}_3\text{O}_4$

图 3 室温下 Fe_3O_4 、 $\text{SiO}_2\text{-org}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 和 $\text{Pd}/\text{SiO}_2\text{-org}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的磁滞回线

2.2 催化加氢动力学

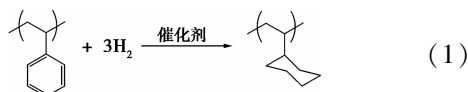
在反应温度为 120 、 140 、 150 和 170 $^{\circ}\text{C}$ 下, 研究了聚苯乙烯的加氢度与反应时间的关系, 结果如图 4 所示。由图 4 可知, 聚苯乙烯的加氢速率受反应温度影响较大, 在反应初始阶段, 反应温度越高, 反应速率越快。当反应温度为 170 $^{\circ}\text{C}$ 时, 聚苯乙烯的加氢度达到 80% 以上仅需反应时间 $2.5\ \text{h}$; 而当反应温度为 120 $^{\circ}\text{C}$ 时, 反应 $5\ \text{h}$ 后, 聚苯乙烯的加氢度仍不到 40% 。



1— 170 $^{\circ}\text{C}$; 2— 150 $^{\circ}\text{C}$; 3— 140 $^{\circ}\text{C}$; 4— 120 $^{\circ}\text{C}$

图 4 不同反应温度下聚苯乙烯加氢度与反应时间的关系

聚苯乙烯催化加氢制备聚环己基乙烯的反应过程为:



在消除内外扩散阻力的情况下, 理想间歇高压釜中聚苯乙烯的苯环消失速率 r_A 可以表示为^[8]:

$$-r_A = -dC_A/dt = kC_{\text{Cat}}C_{\text{H}}^{n_{\text{H}}}C_{\text{A}}^{n_{\text{A}}} = kC_{\text{Cat}}K_{\text{H}}^{n_{\text{H}}}P_{\text{H}}^{n_{\text{H}}}C_{\text{A}}^{n_{\text{A}}} \quad (2)$$

其中, t 为反应时间, h; k 为反应速率常数; C_A 为反应液中的苯环浓度, mol/L; C_{H} 为反应液中的氢气浓度, mol/L; P_{H} 为氢气压力, MPa; C_{Cat} 为催化剂质量浓度, g/L; K_{H} 为亨利常数; n_A 和 n_{H} 分别为苯环浓度和氢气浓度的反应级数。

同时采用阿伦尼乌斯方程进行线性拟合并计算反应活化能^[9]:

$$\ln k = \ln A - E_a/RT \quad (3)$$

其中, k 为反应速率常数; A 为指前因子; E_a 为反应活化能, kJ/mol; R 为理想气体常数, $8.314\ \text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$; T 为热力学反应温度, K。

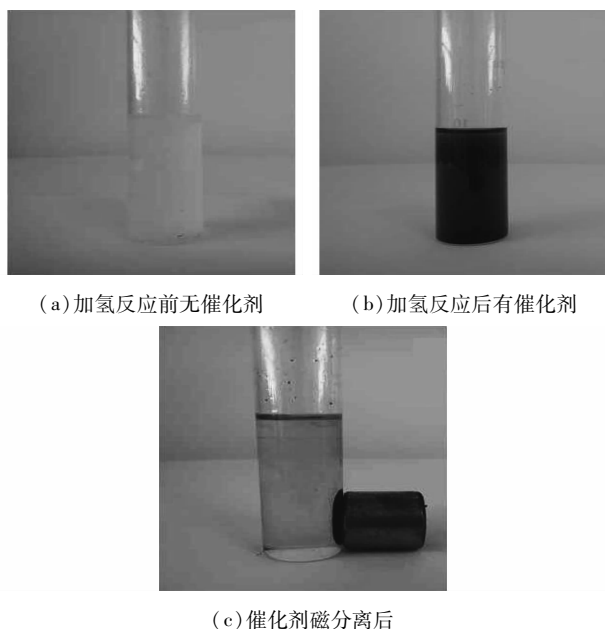
通过数据拟合得到 n_A 和 n_{H} 的值分别为 1 和 0 , 表明在磁性钯催化剂作用下的聚苯乙烯加氢制备聚环己基乙烯的反应对聚苯乙烯呈一级反应, 对氢气呈零级反应。反应活化能 E_a 为 $51.4\ \text{kJ/mol}$, 这与 Pd/BaSO_4 催化下的反应活化能 $51.0\ \text{kJ/mol}$ 非常接近^[8], 说明磁性钯催化剂 $\text{Pd}/\text{SiO}_2\text{-org}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 与 Pd/BaSO_4 催化剂在聚苯乙烯催化加氢制备聚环己基乙烯反应过程中的催化活性一样。不同反应温度下的聚苯乙烯催化加氢动力学模型拟合结果如图 4 所示, 所得模型上的拟合值与实验值较为吻合。此时, 磁性钯催化剂催化聚苯乙烯加氢的动力学模型为:

$$-r_A = -dC_A/dt = 1\ 133.6 \times \exp(-51.4/RT)C_{\text{Cat}}C_A \quad (4)$$

2.3 催化剂磁分离

加氢反应前无催化剂时, 加氢反应后有催化剂

时及催化剂磁分离后的部分溶液状态分别如图5所示。从图5可以看出,聚苯乙烯加氢反应结束后,磁性钯催化剂可以通过外加磁场进行诱导分离,如图5(c)所示,相比于传统的离心或过滤分离,磁分离操作更简单,效果更好。



(a) 加氢反应前无催化剂

(b) 加氢反应后有催化剂

(c) 催化剂磁分离后

图5 催化剂磁分离过程溶液的照片

3 结论

通过原位法以四氧化三铁为磁核制备得到了磁性钯催化剂,其具有较好的磁性,适用于聚苯乙烯催化加氢制备聚环己基乙烯反应结束后的溶液中催化剂外加磁场的简单、快速磁分离。测定了反应温度为120、140、150℃和170℃下,加氢反应过程中聚苯乙烯浓度随反应时间的变化关系,并通过数据拟合

建立了实验条件下磁性钯催化剂催化聚苯乙烯加氢的动力学模型,与实验值较为吻合,其中对聚苯乙烯反应级数为一级,对氢气反应级数为零级,反应活化能为51.4 kJ/mol。

参考文献

- [1] John Scheirs, Duane B Priddy. Modern styrenic polymers: Polystyrenes and styrenic copolymers [M]. England: John Wiley & Sons Ltd, 2003: 533 - 556.
- [2] 黄辉, 樊一帆, 陶士英, 等. 聚苯乙烯催化加氢制备聚环己烷基乙烯的研究进展 [J]. 化工新型材料, 2013, 41(4): 178 - 179, 181.
- [3] Manoj B Gawande, Paula S Branco, Rajender S Varma. Nano-magnetite (Fe_3O_4) as a support for recyclable catalysts in the development of sustainable methodologies [J]. Chemical Society Reviews, 2013, 42(8): 3371 - 3393.
- [4] Niu Jian-Rui, Huo Xing, Zhang Feng-Wei, et al. Preparation of recoverable Pd catalysts for carbonylative cross-coupling and hydrogenation reactions [J]. Chem Cat Chem, 2013, 5(1): 349 - 354.
- [5] Zhou Jinghui, Dong Zhengping, Yang Honglei, et al. Pd immobilized on magnetic chitosan as a heterogeneous catalyst for acetalization and hydrogenation reactions [J]. Applied Surface Science, 2013, 279: 360 - 366.
- [6] Nasir Baig R B, Rajender S Varma. Magnetic silica-supported ruthenium nanoparticles: An efficient catalyst for transfer hydrogenation of carbonyl compounds [J]. ACS Sustainable Chemistry and Engineering, 2013, 1(7): 805 - 809.
- [7] Wang Xinkui, Tan Xiaoying, Hang Zhixin, et al. Facile in situ preparation of noble metal nanoparticles supported on silica [J]. Micro and Nano Letters, 2012, 7(9): 901 - 903.
- [8] 王晓莉. 聚苯乙烯催化加氢制备氢化聚苯乙烯的基础研究 [D]. 上海: 华东理工大学, 2010.
- [9] Keith J Laidler. The development of the Arrhenius equation [J]. Journal of Chemical Education, 1984, 61(6): 494 - 498. ■

我首次发现大规模可利用干热岩资源

经过两年钻探验证,“青海省共和县恰卜恰镇中深层地热能勘查”项目日前取得重大突破,共和盆地中北部地下2 230 m处勘查到埋藏浅、温度高的干热岩,这是中国首次发现的可大规模利用的干热岩资源。

干热岩通常埋藏在地表3 000 ~ 10 000 m以下,是没有水或蒸汽的、致密不渗透的热岩体,温度在150 ~ 650℃,是一种可用于高温发电的清洁资源。据估算,中国大陆3 000 ~ 10 000 m深处干热岩资源总计相当于860万亿t标准煤,是中国目前年度能源消耗总量的26万倍。据介绍,干热岩发电技术可大幅降低温室效应和酸雨对环境的影响,且不受季节、气候制约。而且利用干热岩发电的成本仅为风力发电的一半,只有太阳能发电的1/10。

2011年,在中国地质调查局、青海省国土资源厅的部署下,青海省水文地质工程地质环境地质调查院、青海省水文地质地地质重点试验室联合中国地质大学(武汉),通过聚热机制分析,在中新生代盆地——青海共和盆地中北部确定了干热岩寻找靶区,2013年开始钻探验证,最终在2 230 m深度揭露到温度达153℃的干热岩,随着深度增加,温度按6.8℃/100 m的梯度稳定升高,且勘探表明该地1 600 m以下无地下水分布迹象。

目前,美国、日本和瑞典等国已经掌握了干热岩发电的基本原理和技术。该地热资源的发现,对我国开展干热岩资源的深入研究具有重要意义,而且对改变地区能源结构和对经济、社会的发展具有深远的现实意义。(张力)