

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.128.13: 543.42: 543.44

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ АЗОТСОДЕРЖАЩЕГО УГЛЯ НА ОСНОВЕ КОБАЛЬТА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ КОНЕЧНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ СИНТЕЗА

Г. З. СЕДРАКЯН

Институт химической физики им. А.Б. Налбандяна
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 16 X 2001

Изучена каталитическая активность металлокомплексных соединений азотсодержащего угля на основе кобальта, относящихся к N_4 -металлоцентрированным макроциклическим системам, в зависимости от их конечной температуры синтеза. Найдено, что максимум каталитической активности металлокомплексных соединений азотсодержащего угля на основе кобальта в реакциях жидкофазного окисления изопропилбензола лежит в интервале конечной температуры пиролиза исходной реакционной смеси полиакрилонитрила и хлорида кобальта (II) 600-750°C. Этот температурный интервал соответствует при получении катализатора из смеси полиакрилонитрила и хлорида кобальта (II) сформированному катализатору с максимальным содержанием азота в его составе. Показано, что в этом температурном интервале находятся также максимум концентрации парамагнитных центров, а также максимальная концентрация поверхностных гидропероксидных групп, ответственных за каталитическую активность металлокомплексного соединения азотсодержащего угля на основе кобальта.

Рис. 3, библиограф. ссылок 12.

Металлокомплексные соединения азотсодержащего угля (МКСАЗУ), имитируя активные центры окислительно-восстановительных ферментов, проявляют высокую каталитическую активность в процессах жидкофазного окисления органических соединений [1-6]. В частности, эти N_4 -металлоцентрированные макроциклические системы обеспечивают высокие

скорость и селективность реакции по гидропероксиду и пербензойной кислоте при жидкофазном окислении этилбензола, изопропилбензола и бензальдегида, соответственно [2,5]. Каталитически активны в вышеуказанных реакциях как МКСАЗУ на основе переходных металлов, так и катализаторы, в состав которых входят щелочные или щелочно-земельные металлы. Экспериментально установлено, что в отсутствие металла азотсодержащий уголь сам по себе практически не проявляет каталитической активности в реакциях жидкофазного окисления органических соединений [1-3].

Целью настоящей работы является исследование зависимости каталитической активности МКСАЗУ на основе кобальта (МКСАЗУ-Со) в реакции окисления изопропилбензола от конечной температуры синтеза-пиролиза, при котором формируется его структура.

Экспериментальная часть

МКСАЗУ на основе кобальта синтезировали путем пиролиза смеси полиакрилонитрила и $3,2 \cdot 10^{-4}$ моль/г (в смеси) хлорида кобальта (II) в инертной атмосфере в определенном термическом режиме. Пиролиз проводился в токе азота, предварительно очищенного от примеси кислорода, пропусканием газового потока через щелочный раствор пирогаллола [7] и следов воды с помощью колонки, наполненной хлоридом кальция.

Разложение полимера и формирование структуры МКСАЗУ-Со проводили при конечных температурах пиролиза $150 \div 1000^\circ\text{C}$. Пиролизу подвергались два образца: смесь полиакрилонитрила и хлорида кобальта и, с целью сравнения, полиакрилонитрил, не содержащий соли металла. ЭПР спектры были получены на спектрометре "Varian-104E". Навеска МКСАЗУ при этом составляла 0,02 г. Окислительные центры на поверхности исследуемых образцов в количестве 0,1 г определяли йодометрическим титрованием. При этом использовали йодид калия марки "ч.д.а." и 20% раствор серной кислоты. Титруемый состав, находящийся в инертной атмосфере, перемешивался через каждый час в течение 3-5 мин. Титрование проводили через 12 ч раствором тиосульфата натрия после добавления в титруемый состав подкисленного водного раствора йодида калия. Анализ окислительных центров образцов проводился как путем предварительного промывания растворителями (ацетон, хлорбензол, бензол), так и без него. В обоих случаях результаты титрования окислительных центров образцов получались одинаковыми.

Растворители очищались по стандартной методике [8] и для глубокой очистки от следов пероксидов пропускались через колонку с активированным Al_2O_3 . Каталитическая активность получаемых образцов МКСАЗУ-Со изучалась в реакции жидкофазного окисления изопропилбензола при температуре 105°C . Исследование проводилось в специально сконструированном термостатированном стеклянном реакторе с магнитной

мешалкой [3]. Скорость перемешивания мешалки превышала 10 об./с, что обеспечивало кинетический режим протекания реакции. МКСАЗУ-Со вводился в реакционную смесь в виде порошка размерами частиц $5 \cdot 10^{-3} \div 5 \cdot 10^{-2} \text{ см}$ с удельной поверхностью $10 \text{ м}^2/\text{г}$ [1]. Продукты окисления изопропилбензола определяли методом газожидкостной хроматографии [9]. Образцы отбирались специальным шприцом, наделенным фильтром из пробоотборника реактора. Содержание азота в образце МКСАЗУ-Со определялось химическим анализом [10].

Результаты и их обсуждение

Известно, что при достаточно высоких (600°C) температурах при пиролизе полиакрилонитрила происходит удаление CN групп и одновременно образование сопряженных пиридиноподобных колец [11]. На образование более совершенной системы с упорядоченной электронной структурой при высоких температурах показывает повышение интенсивности (рис. 1) и сужение ЭПР сигнала для МКСАЗУ-Со (от 9,3 до 3,6 Гаусс).

Следует отметить, что количество парамагнитных центров может быть значительно увеличено благодаря наличию таких центров на поверхности МКСАЗУ-Со. Правильность такого вывода подтверждается следующим

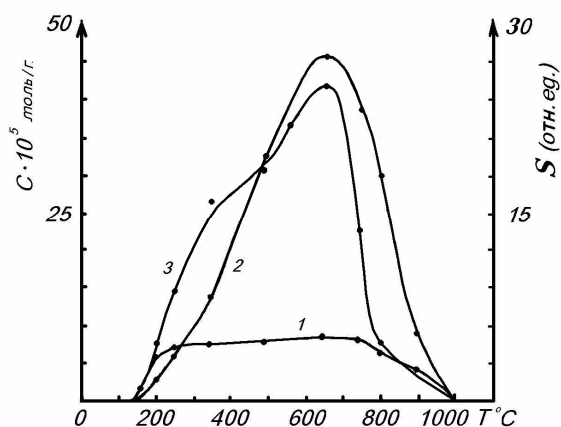
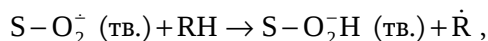


Рис.1 Зависимость концентрации окислительных поверхностных центров (1-2) и интегральной площади ЭПР сигнала парамагнитных центров (3) от конечной температуры пиролиза: 1 – полиакрилонитрил; 2,3 – смесь полиакрилонитрила и хлорида кобальта (II).

экспериментом: был записан ЭПР спектр (рис.2а) образца МКСАЗУ-Со, для которого конечная температура пиролиза составляла 350°C , далее этот образец в течение 3 ч подвергался термовакuumной обработке ($0,01 \text{ Торр}$) при температуре 300°C . После охлаждения этого образца до 15°C был записан ЭПР спектр (рис.2б). Интенсивность и соответственно интегральная площадь ЭПР сигнала примерно в 4 раза превосходили данную величину для образца, еще не подвергшегося термовакuumной обработке.

При этом ширина ЭПР сигнала практически не менялась. Этот образец при 15°C был помещен в атмосферу кислорода ($P_{\text{O}_2} = 760 \text{ Торр}$). При этом ЭПР сигнал в течение 2 ч почти не менялся (рис. 2в), однако постепенно интенсивность сигнала уменьшалась в течение 4-х суток и стабилизировалась

только тогда, когда интенсивность ЭПР сигнала для образца равнялась первоначальной интенсивности образца, не подвергнутого термовакuumной обработке (рис. 2г). Растянутасть во времени уменьшения интенсивности сигнала ЭПР связана с осуществлением реакции хемосорбированного кислорода, предположительно ион-радикала кислорода, с органической примесью, находящейся в газовой фазе или с поверхностной СН связью



где S – поверхность образца.

Данная реакция приводит к уменьшению количества спинов в образце. Для обоснования этого предположения после адсорбции кислорода в течение 20 мин и удаления оставшегося в объеме ампулы кислорода в ЭПР ампулу

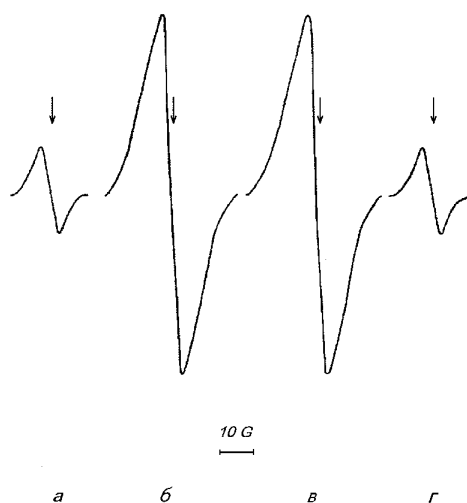


Рис. 2 ЭПР спектры МКC3У-Со, полученные при конечной температуре пиролиза 350°C; а – до термовакuumной обработки, б – сразу после термовакuumной обработки, в – термовакuumно обработанного образца через 4 ч после напуска кислорода, г – термовакuumно обработанного образца через 96 ч после адсорбции кислорода, л, после адсорбции кислорода, напуска изопропилбензола при 90°C. Термовакuumная обработка проводилась при температуре 300°C, остаточное давление 0,01 Torr.

ввели пары изопропилбензола (3 Torr), молекула которого содержит реакционноспособную С-Н связь. Наблюдалось некоторое уменьшение (5-6%) интенсивности сигнала ЭПР МКC3У-Со, а после нагревания этого образца до 90°C в течение 60 мин наблюдалось уменьшение интенсивности сигнала до первоначальной величины перед его термовакuumной обработкой.

В отсутствие паров изопропилбензола с повышением температуры до 90°C в течение 180 мин спада интенсивности сигнала ЭПР образца МКC3У-Со с адсорбированным на поверхности кислородом почти не наблюдается. Такая же картина наблюдается и при введении после адсорбции

кислорода паров бензола (75 Torr), сравнительно инертного к реакции отрыва атома водорода, при повышении температуры образца до 90°C в течение 180 мин, а также в случае, когда в термообработанный образец при температуре 90°C вводились пары предварительно обескислороженного изопропилбензола без предварительной хемосорбции кислорода. Последнее свидетельствует о

том, что в отсутствие кислорода отрыва атома водорода от изопропилбензола поверхностными центрами не наблюдается.

Интенсивность и ширина ЭПР сигнала образца азотсодержащего угля, в составе которого отсутствовал металлоэлемент с конечной температурой синтеза 350°C, при термовакuumной обработке практически не изменялись, т. е. вклад ЭПР сигнала, исходящего из поверхности, в этом случае мал. Более того, после адсорбции кислорода на поверхности термоваккумированного образца и напуска паров изопропилбензола (3 Torr) при температуре 90°C интегральная площадь сигнала ЭПР не изменилась в течение 180 мин. Это свидетельствует о том, что металлоэлемент – кобальт играет существенную роль в активации кислорода в реакции с изопропилбензолом.

Еще одним доказательством того, что металл, координированный посредством атомов азота на сопряженном каркасе азотсодержащего угля, является активным центром катализатора, может служить следующий результат. Скорость реакции и селективность по гидропероксиду при жидкофазном окислении изопропилбензола кислородом резко падают, когда катализатором процесса служит МКСАЗУ-Со с конечной температурой пиролиза 850°C и выше (рис.3). При таких высоких температурах синтеза идет

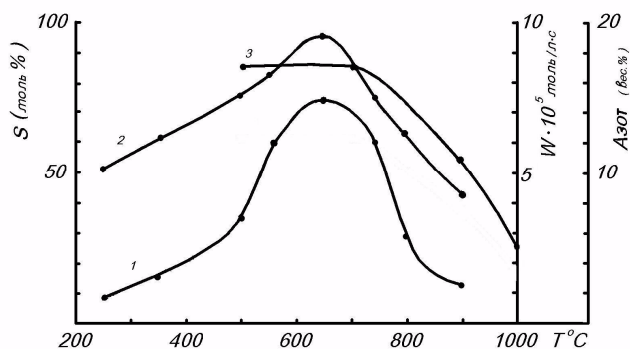


Рис.3 Зависимость скорости (1), селективности (2) по гидропероксиду изопропилбензола каталитической реакции жидкофазного окисления изопропилбензола, а также содержания азота в составе МКСАЗУ-Со (3) от конечной температуры синтеза катализатора МКСАЗУ-Со. Концентрация МКСАЗУ-Со – 15 г/л. Температура реакции 105°C.

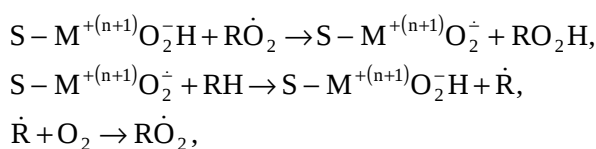
дальнейшее разложение азотсодержащего угля, и при этом содержание азота в нем резко снижается (рис.3). Это снижает электронодонорные свойства подложки МКСАЗУ, что в свою очередь приводит к уменьшению количества окислительных центров. Последнее подтверждается результатами йодометрического титрования образцов (рис.1). Падение селективности по гидропероксиду можно объяснить,

предположив, что освобожденный от азотного окружения металл катализирует более глубокое окисление изопропилбензола.

Концентрация окислительных центров в зависимости от температуры пиролиза проходит через максимум, и эти центры практически исчезают при 1000°C. Одновременно ЭПР спектры образца при 1000°C уже не обнаруживают наличия парамагнитных центров. Как следует из рис.1, наблюдается

симбатность изменения интегральной площади сигнала ЭПР спектров образцов и концентрации окислительных центров в зависимости от конечной температуры пиролиза.

Таким образом, обнаружено, что максимуму концентрации окислительных и парамагнитных центров соответствует наивысшая каталитическая активность МКСАЗУ. Относительно малое количество окислительных центров на поверхности азотсодержащего угля, в составе которого нет металлоэлемента, объясняет отсутствие каталитической активности. К окислительным центрам, вероятнее всего, относятся поверхностные гидропероксидные группы $S-O_2H$ (S - поверхность МКСАЗУ). Данное заключение следует как из результатов исследования реакции поверхностного кислорода с изопропилбензолом, так и из кинетических исследований [6,12], согласно которым, эти группы способствуют увеличению длины цепи цепных процессов жидкофазного окисления алкилароматических углеводородов посредством участия в стадиях роста цепи:



где RH – углеводород, S – поверхность, $R\dot{O}_2$ – алкилпероксильный радикал, $M^{+(n+1)}$ – металл поверхности.

Автор благодарит Тавадяна Л.А. за ценные советы при обсуждении результатов.

ԱԶՈՏ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԱԾԽԻ ԿՈՐԱԼՏԻ ՄԵՏԱՂԱԿՈՍՊԻԼԵՔՍՍՅՈՒՆ ՄԻԱՅՈՒԹՅԱՆ ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ ԿԱՌՎԱԾ ՄԻՆԹԵԶԻ ՎԵՐՋՆԱԿԱՆ ԶԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԻՑ

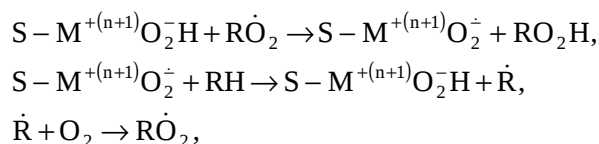
Գ. Զ. ՄԵՂՐԱԿՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է պոլիակրիլոնիտրիլի և կոբալտի(II) քլորիդի խառնուրդներից պիրոլիզի միջոցով ստացվող ազոտ պարունակող ածխի մետաղակոմպլեքսային միացության կատալիտիկ ակտիվության կախվածությունը պիրոլիզի վերջնական ջերմաստիճանից: Ամենամեծ կատալիտիկ ակտիվությունն ակիլարոմատիկ ածխաջրածինների հեղուկաֆազ օքսիդացման ռեակցիաներում ցուցաբերում են այն կատալիզատորները, որոնց սինթեզի վերջնական ջերմաստիճանն ընկած է 600-750°C տիրույթում: Այդ տիրույթին համապատասխանում է վերջնականորեն ձևավորված կատալիտիկ համակարգ ազոտի ամենամեծ պարունակությամբ: Ցույց է տրված, որ այդ տիրույթին են համապատասխանում նաև պարամագնիսական կենտրոնների ամենամեծ կոնցենտրացիան, ինչպես նաև մակերեսային հիդրոպերօքսիդային խմբերի մեծագույն կոնցենտրացիան, որոնք էլ պատասխանատու են տվյալ համակարգերի կատալիտիկ ակտիվության համար:

THE INVESTIGATION OF A CATALYTIC ACTIVITY OF THE COBALT METAL COMPLEX COMPOUND OF NITROGEN CONTAINING COAL IN DEPENDENCE ON THE FINAL TEMPERATURE OF SYNTHESIS

G. Z. SEDRAKYAN

The catalytic activity of the metal complex compounds of nitrogen containing coal (MCCNCC) in dependence on the final temperature of there synthesis is studied. The synthesis was performed in the flow of a purified nitrogen during two hours at the each temperature. It is established, that the high temperature treatment of this mixtures leads to the formation of a more perfect systems with ranked electronic structure. In favour of this suggestion confirms also the rise of the intensity and the narrowing of the ESR signal for these samples: it is found that the maximum of the catalytic activity of MCCNCC in the reactions of liquid phase oxidation of alkyl aromatic compounds lies at pyrolysis final temperature 600-750°C. It is shown that the maximum of the concentration for paramagnetic centers also lies in this temperature interval, as well as the maximum of concentration for the surface hydroperoxide groups, which are responsible for the catalytic activity of this catalyst. In the reactions of liquid phase oxidation of organic compounds the catalytic effect of MCCNCC brings to the stimulation of reactions responsible for the growth of chain, due to a transfer of the chain on a surface:



where RH is a hydrocarbon, S is a surface of the catalyst, and $M^{+(n+1)}$ is the metal ion.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Тавадян Л.А., Тонилян А.К. // Кин. и кат., 1989, т.30, №1, с.128.
- [2] Тавадян Л.А., Тонилян А.К. // Кин. и кат., 1989, т.30, №4, с.1006.
- [3] Тавадян Л.А., Тонилян А.К. // Арм. хим. ж., 1987, т.40, №10, с.610
- [4] Тавадян Л.А., Тонилян А.К. // Кин. и кат., 1988, т.29, №1, с.48.
- [5] Тавадян Л.А., Карапетян А.П., Седракян Г.З., Тонилян А.К. // Кин. и кат., 1997, т.38, №3, с.408.
- [6] Тавадян Л.А. // Хим. ж. Армении, 1996, т.49, №4, с.47.
- [7] Коростелев П.П. Реактивы и растворы в металлургическом анализе, М., Металлургия, 1977, с. 155.
- [8] Gordon A.J., Ford R.A. The Chemist's Companion. N.Y; John Wiley & Sans, 1972.
- [9] Sumegi L., Kende I., Nemeth A., Gal D. // Magy. Kem., 1971, v. 77, p.571.
- [10] Годовская К.И., Рябина Л.В., Новик Г.Ю., Гернер М.М. Технический анализ. М., Высшая школа, 1972, с.211.
- [11] Wei G., Wainright J.S. and Savinell R.E. // Journal of New Materials for Electrochemical Systems, 2000, v.3, p.121.
- [12] Тавадян Л.А., Седракян Г.З., Тонилян А.К. // Кин. и кат., 2000, т.41, №1, с.61.