

УДК 541.124/128.3:541.64+542.943.7+546.74+546.73

ВЛИЯНИЕ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ НА РАЗРАБОТКУ И СТАРЕНИЕ Ni(II)- И Co(II)-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРОЦЕССЕ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ СУЛЬФИД-АНИОНА ДИКИСЛОРОДОМ

А.В. Сафронихин, М.П. Жиленко, А.П. Руденко

(кафедра химии нефти и органического катализа; e-mail: zhilenko@petrol.chem.msu.ru)

Показано, что при окислении сульфид-иона дикислородом величина эффекта разработки и старения Ni(II)- и Co(II)-содержащих катализаторов в ходе реакции связана как с природой иона металла, так и с наличием или отсутствием носителя – полиакриламидного гидрогеля. Продолжительность периода разработки зависит от условий формирования сульфидной фазы и не связана с каталитическими свойствами сульфидов никеля и кобальта. Изменение степени сшивки геля от 1 до 10% не оказывает существенного влияния на активность и стабильность катализаторов.

Одним из примеров взаимодействия катализатора с реакционной средой служит его фазовое превращение, наблюдаемое в ходе химической реакции. Оно может сопровождаться повышением или снижением активности катализатора [1–4], что связано с процессами разработки или старения [5, 6]. Эти изменения могут быть обусловлены как реорганизацией самой фазы (переход из аморфного состояния в кристаллическое, рекристаллизация, изменение дисперсности фазы и др.), так и изменением состава и структуры активных центров катализатора.

Для металлополимерных катализаторов возможно наличие дополнительных факторов, влияющих на эффекты разработки и старения. Это связано с тем, что иммобилизация активных центров на полимерных подложках существенно влияет на активность и стабильность работы катализатора [7]. Так, в работе [8] установлено, что наличие или отсутствие разработки катализатора в процессе окисления Na₂S дикислородом зависит от природы функциональной группы ионита, координирующей ион металла. Исследование активности Ni(II)-содержащих катализаторов на основе гидролизованного и негидролизованного полиакриламидного гидрогеля (ПААГ) показало, что эффекты разработки и старения катализатора в том же процессе определяются размерами ячеек трехмерной полимерной сетки носителя [9, 10]. Об изменении этих размеров судили по трехкратному по сравнению с исходным увеличению набухаемости безметалльного гидролизованного полимера, не осуществляя контроля за степенью сшивки геля после гидролиза.

Настоящая работа посвящена исследованию влияния условий формирования сульфидной фазы (наличие

или отсутствие носителя, степень его сшивки) и природы иона металла на разработку и старение Ni(II)- или Co(II)-содержащих катализаторов в процессе окисления сульфид-аниона молекулярным кислородом.

Экспериментальная часть

ПААГ получали методом радикальной полимеризации акриламида (АА) и N,N-метилден-бис-акриламида (В) согласно [9]. Инициатором реакции служил персульфат аммония (П), промотором инициатора – N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин (ТМЭД). Реагенты смешивали в следующем порядке: к 12 мл раствора, содержащего АА (*n* г), добавляли 4 мл раствора, содержащего В (*m* г), затем добавляли по 1,4 мл 0,043 М растворов П и ТМЭД. Объем реакционной смеси доводили водой до 20 мл и оставляли ее на 18–20 ч при комнатной температуре. Изменение степени сшивки (*s*) геля достигали варьированием содержания сшивающего агента (В) в смеси сомономеров (АА и В)

$$s = 100 \cdot n / (n + m), \%$$

при суммарном содержании $n + m = 1$ г.

Полученные гели гранулировали, продавливая через сито, диаметр отверстий в котором составлял 1 мм, затем промывали водой и высушивали водно-ацетоновыми смесями, постепенно увеличивая содержание в них ацетона от 50 до 100%. Отфильтрованные образцы выдерживали на воздухе до достижения ими постоянной массы.

Набухаемость (*q*) полученных ПААГ определяли весовым методом. Для этого навеску сухого полимера выдерживали в избытке воды не менее двух ча-

сов для достижения равновесно набухшего состояния, отделяли гель фильтрованием и взвешивали. Расчет проводили по формуле:

$$q = (m_n - m_0)/m_0,$$

где m_0 – масса сухого полимера; m_n – масса равновесно набухшего геля.

В настоящей работе синтезированы образцы ПААГ со степенью сшивки (мас.%): 1, 2, 5 и 10; определены средние величины их набухаемости по результатам не менее трех измерений. Зависимость набухаемости ПААГ от степени сшивки представлена на рис. 1, где показано, что изменение степени сшивки ПААГ от 1 до 5% приводит к плавному снижению набухаемости от 27 до 19 г H_2O /г полимера, а дальнейшее увеличение степени сшивки почти не влияет на величину набухаемости полимера, достигающей практически предельного значения при $s = 10\%$. Наоборот, при $s < 1\%$ наблюдается резкое возрастание q . Однако оказалось, что механические свойства ПААГ с такими значениями степени сшивки не позволяют использовать их в качестве подложки для нанесенных катализаторов.

На основании величин набухаемости ПААГ со степенью сшивки 1–10% были определены такие значения массы навесок сухих полимеров, при которых пропитка последних 0,01 М раствором хлорида металла (0,2 мл) позволяет получить предельно набухшие образцы, а весь раствор количественно переходит в фазу геля, не оставаясь в избытке. Такой метод позволяет воспроизводимо готовить катализаторы с точно известным содержанием иона металла (C_{Me}) в полимерной матрице (в данной работе $C_{Me} = 2 \cdot 10^{-6}$ моль – величина постоянная для каждого образца).

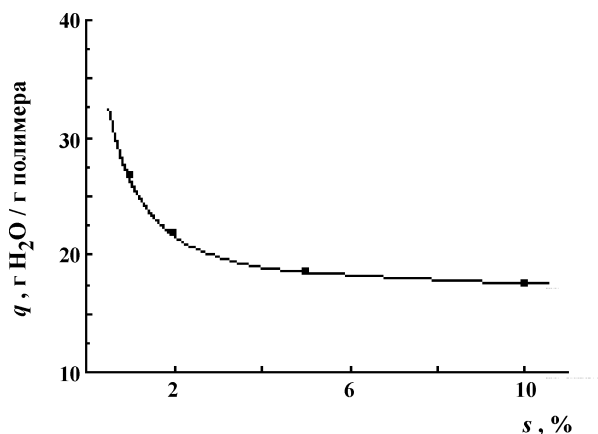


Рис. 1. Зависимость набухаемости (q) ПААГ в воде от степени его сшивки (s)

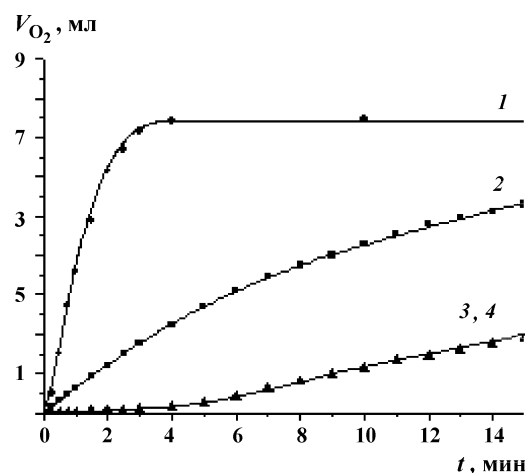


Рис. 2. Кинетика поглощения диоксида кислорода в процессе окисления Na_2S при $40^\circ C$ в присутствии: 1 – $NiCl_2$; 2 – $CoCl_2$; 3 – ПААГ ($s = 2\%$); 4 – в отсутствие катализатора ($V_{Na_2S} = 5$ мл; $[Na_2S] = 0,1$ моль/л; $V_{MeCl_2} = 0,2$ мл; $[MeCl_2] = 0,01$ моль/л)

Каталитическую активность определяли в статической системе, описанной в [10], при следующих условиях: регистрация расхода кислорода при атмосферном давлении с точностью $\pm 0,05$ мл; избыток O_2 ; температура во всех опытах $40^\circ C$; 5 мл раствора Na_2S (0,1 М).

Измеренные объемы ($V_{изм}$) приводили к нормальным условиям по формуле:

$$V_{O_2} = V_{изм} \cdot [273/(273 + t)] \cdot (P_{атм} - P_{H_2O})/760,$$

где t – комнатная температура, P_{H_2O} – давление паров воды в бюретке. На основании полученных результатов строили кривые зависимости расхода кислорода V_{O_2} от времени t . Графическое дифференцирование этих кривых позволило определить текущие скорости поглощения кислорода (W).

В настоящей работе было проведено не менее трех параллельных серий опытов по окислению сульфида натрия в присутствии $Ni(II)$ /ПААГ, $Co(II)$ /ПААГ, $NiCl_2$, $CoCl_2$. Кроме того, было показано, что безметалльная полимерная матрица не обладает собственной каталитической активностью в исследованном процессе. Полученные данные представлены на рис. 2–5.

Обсуждение результатов

Из данных, представленных на рис. 2–4, следует, что $Ni(II)$ -содержащие катализаторы более активны в процессе окисления Na_2S диоксидом, чем $Co(II)$ -содержащие, как в случае использования гелевого носителя, так и без него. Это согласуется с рядом активности катализаторов, содержащих ионы пере-

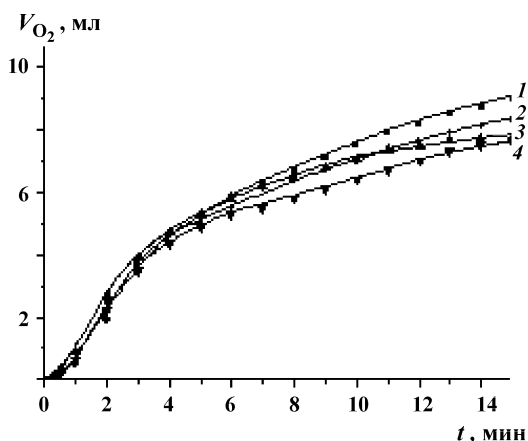


Рис. 3. Кинетика поглощения дикислорода в процессе окисления Na_2S при 40°C в присутствии Ni(II)/PAAAG с разной степенью сшивки ПААГ (мас. %): 1 – 1; 2 – 2; 3 – 5; 4 – 10 ($V_{\text{Na}_2\text{S}} = 5$ мл; $[\text{Na}_2\text{S}] = 0,1$ моль/л; $V_{\text{NiCl}_2} = 0,2$ мл; $[\text{NiCl}_2] = 0,01$ моль/л; степень сшивки ПААГ $s = 2\%$)

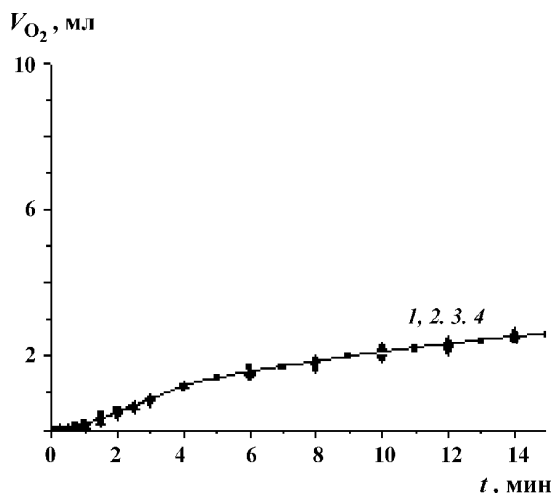


Рис. 4. Кинетика поглощения дикислорода в процессе окисления Na_2S при 40°C в присутствии Co(II)/PAAAG с разной степенью сшивки ПААГ (мас. %): 1 – 1; 2 – 2; 3 – 5; 4 – 10 ($V_{\text{Na}_2\text{S}} = 5$ мл; $[\text{Na}_2\text{S}] = 0,1$ моль/л; $V_{\text{CoCl}_2} = 0,2$ мл; $[\text{CoCl}_2] = 0,01$ моль/л)

ходных металлов, который был получен в [11] при исследовании жидкофазного окисления сульфид-иона кислородом.

Обращает на себя внимание S-образная форма кинетических кривых, свидетельствующая об экстремальном характере изменения скорости поглощения кислорода в ходе реакции во всех каталитических системах. Более наглядно это показано на рис. 5. Вид кривых отражает изменение активности катализатора в ходе опыта, что связано с нестационарностью реакционной системы, так как окисление сульфид-иона молекулярным кислородом протекает в условиях непрерывного формирования и эволюции ката-

литически активной фазы – сульфидов кобальта или никеля. Такие процессы могут сопровождаться изменением состава и структуры активных центров катализаторов. Это приводит к изменению скорости поглощения кислорода в каталитической системе в течение опыта. На кинетических кривых можно выделить участки начальных (W_0) и максимальных ($W_{\text{макс}}$) скоростей, а также определить продолжительность периода разработки катализаторов (τ).

Как видно из рис. 3, 4, увеличение степени сшивки ПААГ от 1 до 10% в присутствии Ni(II)/PAAAG и Co(II)/PAAAG практически не меняет скорости поглощения кислорода в течение первых 4–5 мин опыта. Видимо, в исследованном диапазоне s активность этих катализаторов не зависит от данного параметра носителя и определяется природой иона металла активной фазы. Это свидетельствует об отсутствии внутридиффузионных осложнений в полиакриламидных гелях и коррелирует с незначительным изменением набухаемости ПААГ в зависимости от степени его сшивки.

В таблице представлены значения начальных и максимальных скоростей поглощения кислорода, а также величины периодов разработки исследованных катализаторов в процессе реакции.

Как следует из таблицы, активность никелевого катализатора без носителя в 4 раза больше, чем у аналогичного кобальтового в начале разработки, и в 7 раз больше при достижении ее максимума. При этом значение $W_{\text{макс}}$ превышает значение W_0 в Ni(II) -содержащей системе более, чем вдвое (на 116%), а в системе с Co(II) – всего на 20%. Введение ионов как Ni(II) , так и Co(II) в полиакриламидный гель способствует уменьшению максимальных значений скорости поглощения кислорода в каталитической системе с Ni(II)/PAAAG в 3 раза, а с Co(II)/PAAAG – в 1,5 раза по сравнению с системами, со-

Влияние ПААГ со степенью сшивки 2% на величины начальных (W_0), максимальных ($W_{\text{макс}}$) скоростей поглощения кислорода, а также на продолжительность периодов разработки (τ) Ni(II) - и Co(II) -содержащих катализаторов в процессе окисления Na_2S при 40°C

Катализатор	Скорость, мл/мин		τ , с
	W_0	$W_{\text{макс}}$	
Ni(II)	1,9	4,1	30
Ni(II)/PAAAG	0	1,5	120
Co(II)	0,5	0,6	30
Co(II)/PAAAG	0	0,4	120

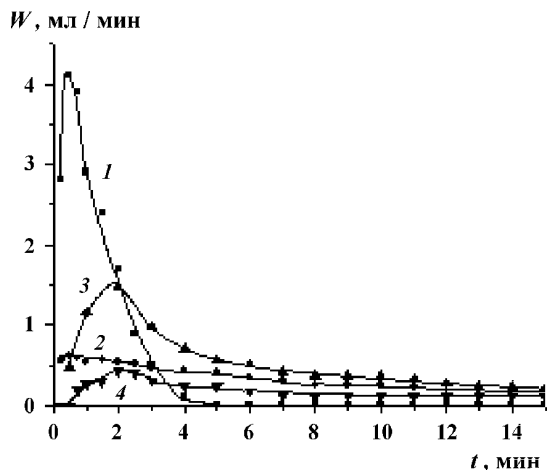


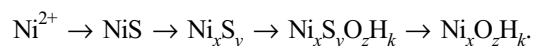
Рис. 5. Изменение скорости поглощения диоксида серы в процессе окисления Na_2S при 40°C в присутствии: 1 – NiCl_2 ; 2 – CoCl_2 ; 3 – Ni(II)/ПААГ ; 4 – Co(II)/ПААГ ($V_{\text{Na}_2\text{S}} = 5$ мл; $[\text{Na}_2\text{S}] = 0,1$ моль/л; $V_{\text{MeCl}_2} = 0,2$ мл; $[\text{MeCl}_2] = 0,01$ моль/л; степень сшивки ПААГ $s = 2\%$)

держащими NiCl_2 и CoCl_2 соответственно. Начальная скорость в системах с Ni(II)/ПААГ и Co(II)/ПААГ снижается до нулевого значения.

В работе [10] эффект разработки удалось зарегистрировать только для гетерогенизированного катализатора, хотя было высказано предположение, что разрабатываться может и незакрепленный катализатор. В настоящей работе уменьшение интервала регистрации поглощенного кислорода от 1 мин до 15 с подтвердило это предположение и позволило определить время периода разработки безматричных катализаторов, которое по данным рис. 5 и таблицы составляет 30 с.

Замена катализаторов Ni(II) и Co(II) на Ni(II)/ПААГ и Co(II)/ПААГ , с одной стороны, и независимость скорости поглощения кислорода в период разработки от степени сшивки – с другой, показывают, что наличие полимерной матрицы оказывает на скорость реакции тормозящее действие, обусловленное условиями формирования активной фазы [10]. И в одинаковых условиях формирования активной фазы независимо от природы иона металла (его каталитической активности) время периодов разработки (τ) как никель-, так и кобальтсодержащих катализаторов оказывается одинаковым: 30 с для Ni(II) или Co(II) и 120 с для Ni(II)/ПААГ или Co(II)/ПААГ . Напротив, величина эффекта разработки, оцениваемая как разность между W_0 и $W_{\text{макс}}$, зависит от природы иона металла, поэтому более активные никелевые катализаторы разрабатываются в большей степени, чем кобальтовые.

Из всех полученных в работе данных видно, что эволюция катализатора в ходе модельной реакции не заканчивается их разработкой, выраженной ростом активности и обусловленной процессами возникновения и роста зародышей каталитически активной фазы, а также изменением природы активных центров. В дальнейшем происходят такие изменения катализаторов, которые приводят к их постепенной дезактивации. Старение катализаторов обусловлено, по-видимому, теми же причинами, что и их разработка. Они связаны с продолжающейся физической и химической реорганизацией сульфидной фазы под действием реакционной среды. При этом ее химические изменения было легко заметить визуально: все кобальтсодержащие катализаторы после окончания опытов были окрашены в коричнево-черный цвет, что соответствует окраске сульфида кобальта; а никельсодержащие катализаторы, черные в первые моменты опыта, обесцвечивались и приобретали серую окраску, не свойственную окраске сульфида никеля. В этой связи можно предположить, что при взаимодействии ионов никеля с сульфид-ионом быстро образуется обладающая высокой каталитической активностью сульфидная фаза переменного состава, которая сама окисляется вместе с окисляемым субстратом с образованием сульфогидроксиформ никеля. Тогда возможен следующий ряд изменения центров катализа в ходе реакции:



Действительно, ионы никеля, взаимодействуя в растворе с сульфид-анионом, образуют α -модификацию NiS [12], которая при старении превращается в Ni_{1-x}S с растущим числом x [13]. Сульфид никеля подвергается воздействию воды и кислорода [14], переходя в NiOHS [13] или в $(\text{NiOH})_2\text{S}$ [12]. Последние в свою очередь могут подвергаться более глубокому окислению.

Снижение до нуля активности никелевого катализатора без носителя наблюдается уже на пятой минуте опыта (рис. 2, 5). При этом образовавшиеся соединения никеля не только не активны в реакции окисления Na_2S , но и тормозят процесс его фонового окисления. Этого не отмечается в случае нанесенного катализатора, и ход старения Ni(II)/ПААГ становится похожим на ход старения Co(II)/ПААГ .

Таким образом, на основании полученных и литературных данных можно сделать вывод о том, что причиной эволюции никель- и кобальтсодержащих катализаторов при окислении сульфида натрия диоксида

родом является формирование и преобразование сульфидов, полисульфидов и гидросульфидов активной фазы, происходящее в процессе протекания этой реакции. Действующими могут быть следующие факторы:

- 1) переменность состава (значения x , y , z , k все время меняются, вплоть до полного исключения S, O или H);
- 2) кристаллизация аморфного сульфида с образованием кристаллитов, изменение их размеров;
- 3) изменение функционального покрова кристаллитов.

Выводы

Наличие полимерной матрицы тормозит процессы формирования и реформирования сульфидных фаз

никелевых и кобальтовых катализаторов, а также их рекристаллизацию вследствие ограничения миграции ионов металлов между ячейками геля, но это не связано с каталитической активностью фазы. Кроме того, гетерогенизация катализаторов, с одной стороны, понижает их каталитическую активность, а с другой – способствует их более стабильной работе.

Степень сшивки полимера не оказывает существенного влияния на величины эффектов разработки и старения катализаторов.

Темпы разработки и старения кобальтовых катализаторов заметно ниже, чем никелевых. Это коррелирует с их активностью: чем менее активен катализатор, тем медленнее он разрабатывается и стареет; более активная разработка сопряжена с быстрым старением.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Боресков Г.К. // ЖФХ. 1958. **32**. С. 2739.
2. Боресков Г.К. // Кинетика и катализ. 1980. **21**. С. 5.
3. Сокольский Д.В., Друзь В.А. / Теория гетерогенного катализа. Алма-Ата, 1968. С. 251.
4. Розовский А.Я. Катализатор и реакционная среда. М., 1988.
5. Руденко А.П. / Теория саморазвития открытых каталитических систем. М., 1969. С. 14.
6. Иоффе И.И., Решетов В.А., Добротворский А.М. / Гетерогенный катализ: Физико-химические основы. Л., 1985. С. 100.
7. Помогайло А.Д. / Катализ иммобилизованными комплексами. М., 1991. С. 433.
8. Тяу Ван Минь, Астанина А.Н., Руденко А.П. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1993. **34**. С. 1412.
9. Жиленко М.П., Папина Ю.Е., Руденко А.П. // ЖФХ. 2000. **74**. С. 1412.
10. Жиленко М.П., Папина Ю.Е., Руденко А.П. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2000. **41**. С. 48.
11. Тяу Ван Минь, Астанина А.Н., Руденко А.П. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1994. **35**. С. 367.
12. Руководство по неорганическому синтезу / Под ред. Г. Бауера. Т. 5. М., 1985.
13. Пешкова В.М., Савостина В.М. Аналитическая химия никеля. М., 1966.
14. Справочник химика / Под ред. Б.П. Никольского. Т. 2. Л., 1964. С. 152.

Поступила в редакцию 23.11.05

THE INFLUENCE OF THE POLYMERIC MATRIX ON THE DEVELOPMENT AND AGEING OF Ni(II)- AND Co(II)-CONTAINING CATALYSTS UPON THE LIQUID-PHASE OXIDATION OF SULFIDE-ANION BY OXYGEN

A.V. Safronikhin, M.P. Zhilenko, A.P. Rudenko

(Division of Petroleum and Organic Catalysis)

The oxidation of S^{2-} -ion by molecular oxygen over Ni(II)- and Co(II)-containing catalysts has been investigated. It was shown that effects of the development and ageing of catalysts during reaction connected with the metal ion nature and with the presence or absence of polyacrylamide hydrogel as support. Duration of the period of the catalyst development depends on conditions of formation of a sulphide phase and doesn't connect with catalytic properties of nickel and cobalt sulphides. The changing of gel cross-linkage from 1 to 10% doesn't affect the activity and stability of catalysts.