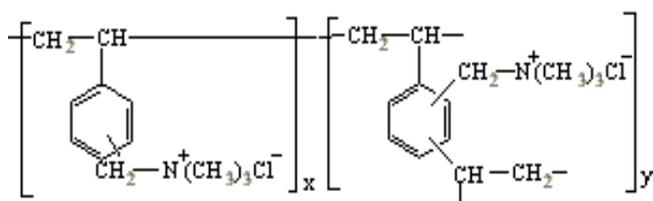


ТЕРМИЧЕСКАЯ И ХИМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ КРЕМНЕЗЕМОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЧЕТВЕРТИЧНЫМИ АММОНИЕВЫМИ ГРУППАМИ

Осуществлено химическое закрепление пропилтриэтил- и бензилтриметиламмоний хлоридных групп в поверхностном слое кремнезема с использованием реакций кватернизации и сополимеризации. С помощью ИК-спектроскопии, полного термического анализа с программируемым нагревом и химического анализа поверхностных соединений установлено строение поверхности синтезированных органокремнеземов. Установлено, что термическая деструкция адсорбентов с привитыми четвертичными аммониевыми группами имеет ступенчатый характер и начинается с разрушения функциональных групп. Продемонстрирована высокая химическая устойчивость синтезированных кремнеземных адсорбентов.

Ранее [1, 2] нами была изучена возможность протекания на поверхности высокодисперсного кремнезема химических реакций кватернизации (взаимодействие триэтиламина ТЭА с галогеналкилкремнеземами) и сополимеризации (взаимодействие винилбензилтриметиламмоний хлорида ВБТМАХ с винилкремнеземом) для прививки четвертичных аммониевых групп (ЧАГ) на поверхности кремнезема. Кремнеземы, модифицированные ЧАГ, могут найти применение в катализе, хроматографии и адсорбционных процессах благодаря их физико-химическим свойствам [3] и стать альтернативой набухающим полимерным анионообменным смолам. Для эффективного использования ЧАГ-содержащие кремнеземы должны иметь высокую термическую и химическую устойчивость.

Цель данной работы — сравнительное изучение термической и химической деструкции ЧАГ-содержащих кремнеземов и их полимерного аналога холестерирамина:



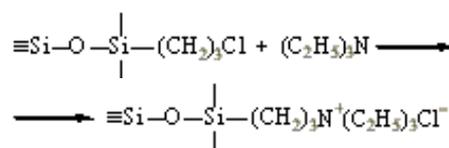
В работе использовали аморфный непористый кремнезем — аэросил А-300, термоваккумированный при 400 °С, с удельной поверхностью 300 м²/г, размером частиц (5–12)·10⁻³ мкм и концентрацией силанольных групп 1.00 ± 0.05 ммоль/г, а также холестерирамин с удельной поверхностью 550 м²/г, размером частиц 0.1–0.2 мм и концентрацией ЧАГ 5.2 ± 0.3 ммоль/г.

Протекание химических реакций на поверхности кремнезема контролировали с помощью метода ИК-спектроскопии (спектрофотометр ИКС-

29, ЛОМО, Россия). Полный термический анализ модифицированных кремнеземов проводили на дериватографе Q-1500 D (МОМ, Венгрия) при скорости нагрева 10 град/мин, $t = 25\text{--}1000$ °С, ТГ = 500 мВ, ДТГ = 500 мВ, ДТА = 250 мВ.

Концентрацию четвертичных аммониевых групп определяли двумя способами: методом Фольгарда [4] и весовым термическим анализом [5].

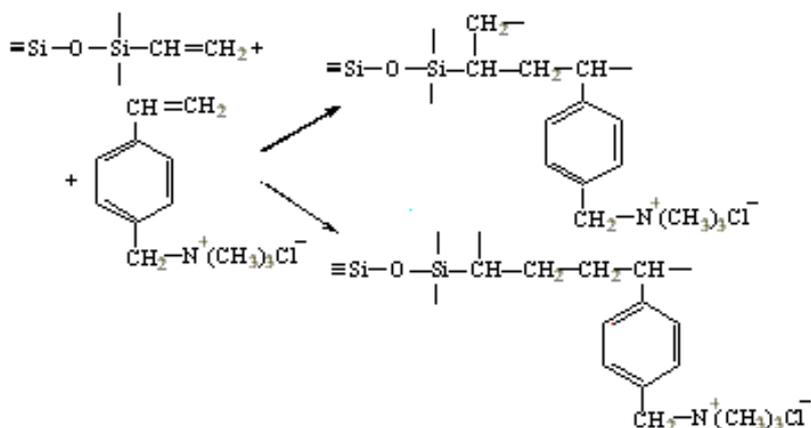
Получение ЧАГ-кремнеземных адсорбентов. Синтез кремнеземов, модифицированных ЧАГ, проводили в условиях оптимального осуществления химических реакций кватернизации и сополимеризации [6]. Кремнеземный адсорбент с химически закрепленными пропилтриэтиламмоний хлоридными группами был получен реакцией кватернизации между хлоропропилаэросилом (концентрация хлоропропильных групп 3.3 ± 0.2 мкмоль/м²) и парами ТЭА в стальном автоклаве под давлением 4.5 атм. и при 150 °С в течение 5 ч:



В ИК-спектре кремнеземного адсорбента с привитыми пропилтриэтиламмоний хлоридными группами имеются интенсивные полосы поглощения 2975, 2935 и 2885 см⁻¹ валентных асимметричных и симметричных колебаний связей С–Н метильных и метиленовых групп [7] (рис. 1, спектр 3). В области 1500–1200 см⁻¹ наблюдаются полосы поглощения 1460 и 1380 см⁻¹, обусловленные проявлением валентных колебаний связей С–N, а также деформационных асимметричных и симметричных колебаний связей С–Н в химически закрепленных ЧАГ.

Адсорбент с бензилтриметиламмоний хлоридными группами, закрепленными в поверхност-

ном слое кремнезема, был синтезирован реакцией сополимеризации между винилкремнеземом и ВБТМАХ (концентрация винильных групп 3.3 ± 0.2 мкмоль/м²) при мольном соотношении [винильные группы кремнезема] : [ВБТМАХ] : [2,2'-азо-бис-изобутиронитрил] = 1:2:0.12, температуре реакции 90–95 °С и длительности контакта 24 ч:



В ИК-спектре бензилтриметиламмонийхлоридкремнезема регистрируются полосы поглощения 3060, 3030 и 2930 см⁻¹, принадлежащие валентным колебаниям связей С–Н бензольного кольца в привитых ЧАГ и винильных групп, не принявших участия в реакции сополимеризации с ВБТМАХ [7] (рис. 2, спектр 3). Кроме того, в ИК-спектре присутствуют полосы поглощения 1605 см⁻¹ валентных колебаний связи С=С остаточных ви-

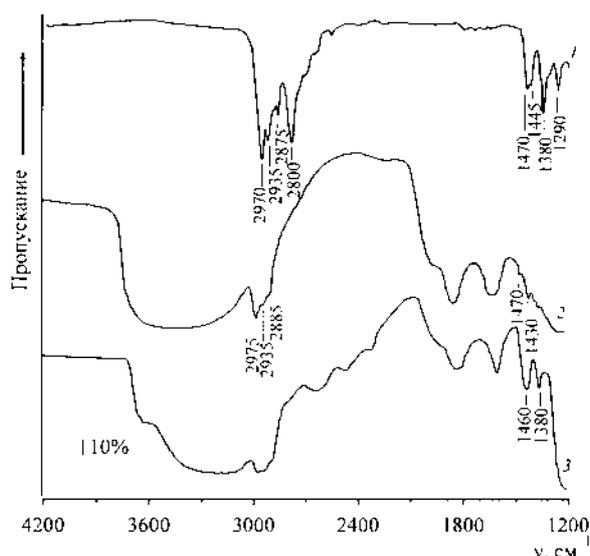


Рис. 1. ИК-спектры триэтиламина (1), хлоропропилкремнезема до (2) и после (3) взаимодействия с триэтиламином при повышенном давлении ($p = 4.5$ атм.).

нильных групп, 1510 см⁻¹ валентных колебаний связи С=С бензольного кольца, 1480 и 1410 см⁻¹ деформационных колебаний связей С–Н в химически закрепленных ЧАГ и остаточных винильных группах.

Термическая и химическая устойчивость ЧАГ кремнеземов и холестирамина. На рис. 3–5 представ-

лены результаты полного термического анализа синтезированных кремнеземных адсорбентов и холестирамина. В интервале 25–150 °С наблюдается удаление физически адсорбированной воды, сопровождающееся потерей массы на кривых ТГ и ДТГ. Разрушение функциональных групп ЧАГ-содержащих адсорбентов происходит выше 200 °С.

На кривой ДТГ адсорбента, полученного реакцией кватернизации, регистрируется потеря массы при 240 °С (рис. 3, б), которой нет в исходном хлоропропилкремнеземе (рис.

3, а). Логично предположить, что это вызвано разрушением ЧАГ. Уменьшение глубины пика при 320 °С на кривой ДТГ синтезированного ЧАГ-адсорбента по сравнению с исходным хлоропропилкремнеземом составляет почти 30 %, что согласу-

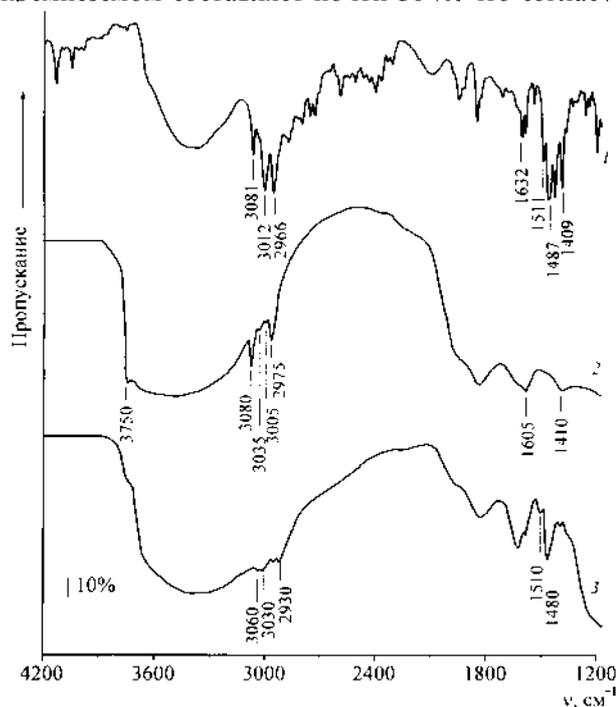


Рис. 2. ИК-спектры винилбензилтриметиламмоний хлорида (1), винилкремнезема до (2) и после (3) сополимеризации с винилбензилтриметиламмоний хлоридом.

Термическая и химическая стабильность адсорбентов с химически закрепленными четвертичными аммониевыми группами

| Адсорбент | Термическая устойчивость | | Химическая устойчивость | | |
|---|---------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------|------------------------------------|--|
| | Содержание ЧАГ, мкмоль/м ² | T _{разруш} ЧАГ (ДТГ), °С | Содержание ЧАГ, мкмоль/м ² | Агрессивная среда | Сорбционная емкость по отношению к исходной, % |
| $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{N}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}^-$ | 0.92 | 240 | 1.01 ± 0.05 | 5 М НСl 25 % NH ₄ OH | 86 79 |
| $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$ | 1.01 | 215 | 0.98 ± 0.05 | 5 М НСl 25 % NH ₄ OH | 84 75 |
| P*-C ₆ H ₄ CH ₂ N ⁺ (CH ₃) ₃ Cl ⁻ | 5.3 | 240 | 5.2 ± 0.3 | — | — |

* Сополимер стирола и дивинилбензола.

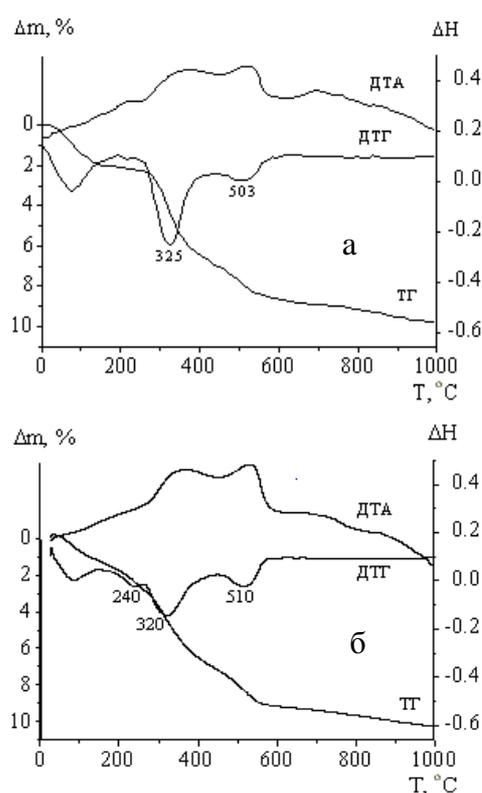


Рис. 3. Термический анализ хлоропропилкремнезема (а) и пропильтриэтиламмонийхлоридкремнезема (б).

ется с результатами химического анализа: только 1/3 часть хлоропропильных групп кремнезема принимает участие в реакции кватернизации (таблица). Экзоэффект на кривой ДТА при 503 °С обусловлен разрушением цепей метиленовых звеньев [8].

Четвертичные аммониевые группы модифици-

рованного кремнезема, полученного реакцией сополимеризации винилкремнезема и ВБТМАХ, разрушаются (кривая ДТГ) при 215 °С (рис. 4, б). Следует отметить, что термическая устойчивость бензилтриметиламмоний хлоридных групп ниже, чем ВБТМАХ: деструкция четвертичных аммониевых групп бензилтриметиламмоний хлорида происходит при 260 °С (рис. 4, а). В винилбензилтриметиламмоний хлориде стабилизации положительно заряженного атома азота ЧАГ способствует перераспределение электронной плотности в системе с сопряженными связями, которая включает винильную группу и бензольное кольцо [9]. В результате реакции сополимеризации на поверхности кремнезема стабилизация возможна лишь за счет системы сопряженных связей бензольного кольца. Как следствие, разрушение химически закрепленных на поверхности кремнезема четвертичных аммониевых групп происходит при более низких температурах. Небольшой сдвиг второго максимума на кривой ДТГ бензилтриметиламмонийхлоридкремнезема в низкотемпературную область (380 °С) по сравнению с ВБТМАХ (395 °С) может быть обусловлен наложением процессов деструкции [10] четвертичных аммониевых и винильных групп, которые не приняли участия в реакции сополимеризации (рис. 4). Последующая деструкция бензильных радикалов и метиленовых звеньев сопровождается экзоэффектом на кривой ДТА с соответствующей потерей массы (кривая ДТГ) при 588 °С (рис. 4, б).

Подобный характер термодеструкции наблюдается для холестирамина с функциональными четвертичными аммониевыми группами такого же строения, как у бензилтриметиламмонийхлоридкремнезема. Термическое разрушение холестир-

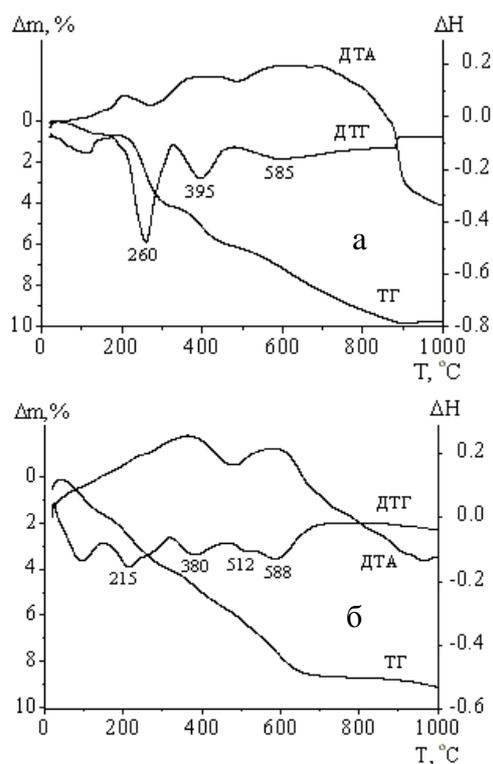


Рис. 4. Термический анализ винилбензилтриметиламоний хлорида (а) и бензилтриметиламонийхлорид-кремнезема (б).

амин проявляет в виде трех экзоэффектов (кривая ДТА), сопровождающихся потерей массы (кривая ДТГ) при 240, 370 и 520 °С (рис. 5). Полученные результаты полного термического анализа позволяют сделать вывод о том, что деструкция холецирамина протекает путем отщепления сначала соли триметиламина с HCl при 240 °С, а затем разрушения стирол-дивинилбензолной матрицы, сопровождающегося потерей массы при 370 и 520 °С. Таким образом, по термической устойчивости синтезированные ЧАГ-содержащие кремнеземы не уступают холецирамину.

Химическую устойчивость синтезированных адсорбентов определяли, как описано в работе [11]. Для этого навески кремнезема приводили в контакт с 5 М раствором HCl (или 25 %-м раствором NH₄OH), выдерживали при 100 °С в течение 1 ч (или при 20 °С в течение 24 ч). После этого отделяли твердую фазу от растворов, промывали водой (50 мл×10), переводили адсорбенты в Cl-форму и определяли емкость путем титрования хлорид-ионов. Полученные результаты представлены в таблице. Синтезированные кремнеземные адсорбенты имеют высокую химическую устойчивость: их сорбционная емкость практи-

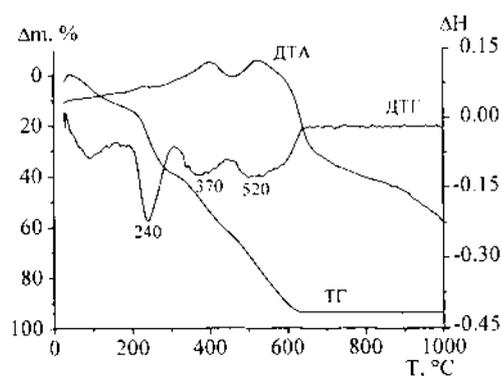


Рис. 5. Термический анализ холецирамина.

чески не уменьшается после контакта с растворами 5 М HCl и 25 % NH₄OH.

Кремнеземы, модифицированные ЧАГ, были протестированы нами как адсорбенты-секвестранты желчной (холевой) кислоты, которая является одним из основных продуктов распада холецирина. Установлено, что химическое закрепление четвертичных аммониевых групп на поверхности кремнезема приводит к значительному улучшению основных параметров адсорбции холевой кислоты по сравнению с полимерным аналогом холецирамина [12].

РЕЗЮМЕ. Здійснено хімічне закріплення пропілтриетил- і бензилтриметиламоній хлоридних груп у поверхневому шарі кремнезему з використанням реакцій кватернізації та кополімеризації. За допомогою ІЧ-спектроскопії, повного термічного аналізу з програмованим нагріванням і хімічного аналізу поверхневих сполук встановлено будову поверхні синтезованих органокремнеземів. Встановлено, що термічна деструкція адсорбентів з прищепленими четвертинними амонієвими групами має ступеневий характер і починається з руйнування функціональних груп. Продемонстровано високу хімічну стійкість синтезованих кремнеземних адсорбентів.

SUMMARY. Chemical immobilization of propyltriethylammonium chloride groups on the surface layer of silica has been carried out by means of quaternization and copolymerization reactions. Surface structure of synthesized organosilicas has been established by IR spectroscopy, thermal gravimetric analysis with programmed heating and chemical analysis of surface compounds. It is established that thermal destruction of QAG-containing adsorbents occurs step by step and it begins from decomposition of quaternary ammonium groups. High chemical stability of the synthesized silica adsorbents is shown.

1. Белякова Л.А., Варварин А.М., Рощ Н.В. // Укр. хим. журн. -2004. -70, № 3. -С. 40—44.

2. Roik N.V., Belyakova L.A., Varvarin A.M. // Functional Mater. -2006. -13, № 3. -P. 54—65.
3. Vansant E.F., Van Der Voort P., Vrancken K.C. Characterization and chemical modification of the silica surface. -Amsterdam: Elsevier, 1995.
4. Бабко А.К., П'ятницький І.В. Кількісний аналіз. -Київ: Вищ. шк., 1974.
5. Belyakova L.A., Varvarin A.M., Lyashenko D.Yu., Khora O.V. // Adsorption Sci. and Technol. -2005. -23, № 9. -P. 703—719.
6. Roik H.B. Дис. ... канд. хім. наук. -Київ, 2006.
7. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. -М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
8. Белякова Л.А., Тертых В.А., Бортунов А.И. // Хим. технология. -1987. -№ 2. -С. 3—10.
9. Темникова Т.И. Курс теоретических основ органической химии. -Л.: Химия, 1968.
10. Пилоян Г.О. Введение в теорию термического анализа. -М.: Наука, 1964.
11. Салдадзе К.М., Панков А.Б., Тумов В.С. Ионообменные высокомолекулярные соединения. -М.: Госхимиздат, 1960.
12. Roik N.V., Belyakova L.A. // Russian J. Phys. Chem. -2006. -80, № 7. -P. 1105—1110.

Институт химии поверхности НАН Украины, Киев

Поступила 26.09.2006

УДК 541.124 : 541.128

А.И. Трипольский, П.Е. Стрижак

ВЛИЯНИЕ ФРАКТАЛЬНОЙ РАЗМЕРНОСТИ НАНЕСЕННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА КИНЕТИКУ РЕАКЦИИ ГИДРИРОВАНИЯ СО

Изучено влияние морфологии нанесенных катализаторов на кинетические параметры гетерогенно-каталитического процесса. Установлена взаимосвязь предэкспоненциального множителя константы скорости лимитирующей стадии реакции и фрактальной размерности распределения активного компонента на поверхности носителя. Полученные закономерности проиллюстрированы на примере гетерогенно-каталитического гидрирования монооксида углерода на нанесенных переходных металлах.

Основная характеристика катализатора — удельная каталитическая активность — зависит от химического состава катализатора и его морфологии. Структура поверхности катализаторов достаточно сложна для моделирования ее в рамках простой евклидовой геометрии. В последнее время такие сложные геометрические структуры, какими являются гетерогенные катализаторы, удается достаточно эффективно описать с применением фрактальной геометрии [1, 2]. При этом показано, что скорость химической реакции W линейно зависит от размера реагента R : $W = kR^{D_f-3}$ [1]. В этом уравнении D_f — фрактальная размерность катализатора при протекании процесса в кинетической области. Влияние фрактальной размерности катализатора на кинетику реакции, осложненной процессами массопереноса внутри зерна, рассмотрено в работе [3].

Для создания максимальной реакционной поверхности каталитически активные компоненты наносят на “инертный” носитель. В этом случае, если процесс не осложнен диффузией реагентов, структура поверхности носителя не должна оказывать заметного воздействия на скорость реак-

ции. Влияние активного компонента на скорость каталитического процесса будет определяться его химической природой и размером его частиц. В зависимости от дисперсного состояния активного компонента может изменяться реакционная способность его поверхностных атомов [4].

Настоящая работа посвящена описанию теоретического подхода, позволяющего учесть влияние морфологии катализатора, выраженной количественно с помощью фрактальной размерности D_f , на некоторые кинетические параметры процесса. Справедливость полученных теоретических зависимостей иллюстрируется на примере кинетики гетерогенно-каталитической реакции гидрирования монооксида углерода в присутствии кобальта и никеля, нанесенных на различные носители.

Кинетические измерения проводили при атмосферном давлении проточно-циркуляционным методом, подробно описанном в работах [5, 6]. Для всех исследованных катализаторов по температурной зависимости скорости реакции были определены эффективные энергии активации. Величины удельной поверхности металла были расчи-

© А.И. Трипольский, П.Е. Стрижак, 2007