

УДК 541.64

ПОЛИАМФОЛИТ-МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ ДЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

© 2023 г. В. А. Липин^а, Т. А. Пошвина^а, К. А. Федорова^{а,*}, А. Ф. Фадин^а,
Н. В. Мальцева^б, Т. А. Вишневская^б

^аСанкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна.
Высшая школа технологий и энергетики
198095 Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 4, Россия

^бСанкт-Петербургский государственный технологический институт
190013 Санкт-Петербург, Московский пр., 24-26/49, Россия
*e-mail: ksuchayka@mail.ru

Поступила в редакцию 06.12.2022 г.

После доработки 06.04.2023 г.

Принята к публикации 20.04.2023 г.

Получены полиамфолит-металлические комплексы на основе полиакриловой кислоты и алифатических диаминов – этилендиамина, 1,3-диаминопропана, 1,4-диаминобутана и Cu^{2+} путем взаимодействия водных растворов полиамфолитов и CuSO_4 . Методом синхронного термического анализа определено, что процесс термодеструкции комплексов происходит трехступенчато. Энергия активации термодеструкции полиамфолит-металлических комплексов 22–99 кДж/моль. Методом рентгенофазового анализа установлено, что продукты термодеструкции полиамфолит-металлических комплексов являются гетерогенными системами, состоящими из фаз CuO и Cu_2O , а катализаторы на их основе – гетерогенные системы, состоящие из фаз Al_2O_3 и CuO . Распределение пор катализатора по их размерам показало, что объем пор с диаметром менее 773 нм составляет 0.80–0.83 см³/г, удельная поверхность 349–351 м²/г, а преобладающий эквивалентный диаметр пор 6.2–6.3 нм. Механическая прочность на раздавливание гранул катализатора составила 7.1–7.3 МПа. В процессе окисления CO в CO_2 катализатор начинает проявлять свою активность при 180–187°C, полная конверсия CO в реакции окисления достигается при 280–286°C. Производительность полученных катализаторов в 2.7–2.8 раза выше производительности образца сравнения.

DOI: 10.31857/S2308113923700493, EDN: GZPSYK

ВВЕДЕНИЕ

Повышенный интерес к полимер-металлическим комплексам обусловлен их важной ролью в различных биологических процессах, в создании гомогенных и гетерогенных катализаторов и т.д. При изучении таких комплексов особое внимание уделяют получению сведений об их составе, структуре, константе устойчивости и природе ионов металлов. Также важно знать о влиянии макроструктуры и конформации полилигандов, ионной силы раствора, pH среды и ряда других факторов на процессы образования комплексов полимер-металл [1].

Полимер-металлические комплексы не растворимы в обычных органических растворителях, эта особенность может быть использована в гетерогенном катализе. Из-за полимерной сетчатой структуры они обладают более высокой термической стабильностью, чем соответствующие комплексы вида мономер–металл, мономеры в кото-

рых являются основаниями Шиффа [2]. Это позволяет использовать полимерные комплексы при более высокой температуре. Исследование каталитической активности полимер-металлических комплексов проведено в работах [3–5].

Катионные полиэлектролитные комплексы поли(4-винилпиридин)-металл демонстрировали высокую каталитическую активность в органических реакциях [6–10]. Комплексы были сшитыми и гетерогенными по своей природе, т.е. они не растворялись и не диссоциировали в воде [11].

Значительное внимание уделено каталитическому действию комплекса поли(4-винилпиридин)– Cu(II) в реакциях получения 3,4-дигидропиримидин-2(1H)-онов, восстановления нитробензола до анилина и азобензола и циклопропанирования алкинов [12–14].

В последние годы разработаны гетерогенные катализаторы окисления углеводородов с молекулярным кислородом в качестве окислителя

[15–17]. Существует несколько гетерогенных каталитических методов окисления этилбензола в ацетофенон молекулярным кислородом, в которых комплексы металлов были нанесены на полимерные подложки [18].

Полиамфолиты способны взаимодействовать с ионами металлов с формированием полимер-металлических комплексов. Способность полиамфолитов образовывать стабильные хелатные структуры может быть использована для извлечения и восстановления ионов металлов из сточных вод и загрязненных почв [19].

Полиэлектролит поли(4-винилпиридин-со-N-винилпирролидон) и его палладиевый комплекс формируют гомогенную систему в этаноле и катализируют гидрирование ароматических нитросоединений при комнатной температуре [20].

В химическом синтезе и катализе усовершенствование каталитических систем идет по пути использования “зеленых технологий”. Оно направлено таким образом, чтобы реакцию можно было проводить при максимально низкой температуре без растворителя или в экологически чистом растворителе с очень высоким выходом и селективностью. Полиамфолит-металлические комплексы могут быть задействованы в качестве гетерогенных катализаторов, характеризующихся высокой дисперсностью. Такие катализаторы проявляют высокую каталитическую активность, стабильность и избирательность действия в каталитических процессах [21, 22].

Комплекс полиамфолита с Cu(II) успешно применен как гетерогенный катализатор для активации пероксида водорода с целью обесцвечивания азокрасителя [23]. Действие пероксида водорода основано на образовании гидроксильных радикалов, которые способствуют разложению органических веществ при очистке сточных вод. Также он не создает вредных побочных продуктов, нетоксичен и является экологически чистым реагентом [24, 25].

Каталитическая активность комплекса полиамфолит- Co(II) оценена при взаимодействии с адреналином в присутствии пероксида водорода; в результате была достигнута 80%-ная конверсия адреналина [26]. Кроме того, каталитическое действие полиамфолит-металлических комплексов подтверждено на примере реакции разложения хлорированных фенолов. Так, в присутствии комплекса полиамфолит- Cu(II) кинетическая константа реакции пероксидного окисления хлорированных фенолов увеличилась в 2.8 раза [27].

Цель настоящей работы – получение полиамфолит-металлических комплексов при взаимодействии растворов полиамфолитов с раствором CuSO_4 и катализаторов на их основе, а также исследование каталитической активности последних в реакции окисления монооксида углерода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе использовали акриловую кислоту (98%; Акционерное общество “ВЕКТОН”), этилендиамин (99.5%; Общество с ограниченной ответственностью “ChemicalLine”), 1,3-диаминопропан (99%) и 1,4-диаминобутан (99%) производства “ACROSORGANICS” – все без дополнительной очистки. Инициатором полимеризации выступал персульфат калия (98%; “ВЕКТОН”). Для комплексообразования применяли сульфат меди(II) (“ВЕКТОН”) квалификации ч.д.а.

Полиакриловую кислоту (ПАК) получали полимеризацией акриловой кислоты в водном растворе в присутствии инициатора. Молекулярную массу ПАК определяли методом ГПХ на высокоэффективном жидкостном хроматографе “LC-10” (“Shimadzu”), оборудованном рефрактометрическим детектором и двумя аналитическими колонками марки “PLgel 5 мкм MIXED-D” (“Agilent Technologies”). Объем ввода составлял 50 мкл. Элюентом служил диметилформамид с 0.1% LiBr , скорость подачи элюента 0.7 мл/мин, температура 40°C; эталонным образцом выступал полиметилметакрилат фирмы “Agilent Technologies”.

Полиамфолиты синтезировали из полиакриловой кислоты и алифатических диаминов: этилендиамина (ЭДА), 1,3-диаминопропана (ПДА) и 1,4-диаминобутана (БДА). Синтез полиамфолитов осуществляли взаимодействием ПАК с одним из указанных трех диаминов. Для этого навеску ПАК смешивали с алифатическим диамином в эквимольном соотношении. Смесь нагревали в течение 1 ч при постоянном перемешивании и температуре 50–55°C [28]. Полученные полиамфолиты высушивали в вакууме при 50°C до постоянной массы с целью удаления образовавшейся в процессе синтеза воды.

Высокая химическая активность концевых групп алифатических диаминов позволила провести синтез полиамфолитов без использования инициатора.

Полиамфолит-металлические комплексы получали смешением 1%-ного водного раствора полиамфолита с 2N раствором сульфата меди(II) при постоянном перемешивании. Образовавшийся хелатный комплекс выпадал в осадок, который сначала сушили на воздухе 24 ч, а затем, в сушильном шкафу при 120°C в течение 1 ч. Далее образец измельчали в ступке и подвергали кипячению в воде в течение 75 мин для удаления свободного CuSO_4 . Готовый полиамфолит-металлический комплекс сушили на воздухе еще 24 ч. Конечные продукты представляли собой вещества кристаллического типа темно-синего цвета, нерастворимые в воде и органических растворителях.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Структуру полученных полиамфолитов и их комплексов с Cu^{2+} исследовали методом ИК-спектроскопии на спектрометре “ФСМ 2201”. Спектры снимали в таблетках КВг в диапазоне длины волн 400–4000 см^{-1} .

Потенциометрическое титрование осуществляли с помощью иономера “ИТ-160 МИ” с использованием стеклянного и хлорсеребряного электродов в качестве электрода сравнения с шагом 0.5 мл. Водный раствор полиамфолита 1% титровали 0.1N HCl до pH 2, после чего титровали 0.1N NaOH до pH 12.

Степень замещения (СЗ) полиамфолитов, полученных на основе данных потенциометрического титрования, рассчитывали по формуле

$$СЗ = \frac{72 \times V_{\text{HCl}} \times C_{\text{NaOH}}}{m_{\text{полиамф}} - 112 \times V_{\text{NaOH}} \times C_{\text{NaOH}}}$$

Здесь значение 72 – молекулярная масса звена ПАК; V_{NaOH} – объем щелочи, использованный на титрование (мл); C_{NaOH} – концентрация щелочи (моль экв/л); значение 112 – молекулярная масса мономерного звена с алифатическим диамином; $m_{\text{полиамф}}$ – масса навески полиамфолита (мг).

Вязкость растворов устанавливали на вискозиметре Уббелодде с диаметром капилляра 0.5 мм при 20°C.

Мутность растворов полиамфолитов определяли измерением оптической плотности на фотометре КФК-3 “ЗОМЗ” при длине волны 364 нм в диапазоне значений pH 3–6. Мутность τ вычисляли по формуле

$$\tau = \frac{2.3A}{l},$$

где A – оптическая плотность раствора, l – длина кюветы (м).

Для изучения физико-химических свойств комплексов полиамфолит– Cu^{2+} проводили термический анализ на приборе “Shimadzu DTG-60A” методом синхронного термического анализа, выполненного в режиме ДТА–ТГ в интервале температуры 25–800°C в атмосфере воздуха [29]; скорость нагревания составляла 10 град/мин.

Для получения катализатора предварительно высушенные на воздухе комплексы полиамфолит– Cu^{2+} дробили до размеров ~1–3 мм, прокаливали в муфельной печи 2 ч при 400°C до образования тонкодисперсного порошка (<40 мкм), состоящего из частиц CuO с примесью углеродсодержащего остатка от деструкции полимера амфотерного типа. Размер частиц оценивали ситовым рассевом на сите 004 с сеткой с размером ячеек 40 мкм по ГОСТ 6613–86 “Сетки проволоочные тканые с квадратными ячейками”.

Катализатор готовили путем сухого смешения продукта термодеструкции полиамфолит–металлического комплекса с гидроксидом алюминия – псевдобемитом $\text{AlOOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в массовом соотношении 1 : 9, потери при прокаливании которого составили 34%. Формовочную пасту получали добавлением воды по каплям к смеси порошков с образованием тестообразной кластерной массы при перемешивании (потери при прокаливании 52–53%). Из пасты формовали пластины толщиной 2–3 мм, которые сушили на воздухе при 20°C в течение 12 ч, а затем, по 3 ч при 110 и 200–400°C. Сухую пасту измельчали и фракционировали до 0.80–1.25 мм.

Изучение фракционного состава комплексов полиамфолит– Cu^{2+} , прокаленных до 400°C, с размером частиц менее 40 мкм проводили с помощью лазерного дифракционного анализатора размеров частиц “Shimadzu SALD-2300” с красным полупроводниковым лазером (680 нм) в качестве источника излучения. Диапазон измерений 0.01–5000 мкм. Программное обеспечение прибора – WingSALD II(V2/1).

Предварительно перед съемкой осуществляли диспергацию суспензии исследуемого образца в воде с помощью ультразвука. Для съемки фоновых значений поглощения излучения, аликвоту суспензии образца выбирали для достижения значения поглощенного излучения на уровне 0.100 (± 0.01). Измерения проводили 10 раз, коэффициент рефракции принимали равным $1.65i - 0.02i$ (i – индекс интенсивности).

Фазовый состав образцов продукта термодеструкции комплексов полиамфолит– Cu^{2+} и катализатора изучали с помощью рентгеновского дифрактометра “Shimadzu XRD-6100”. Использовали $\text{CuK}\alpha$ -излучение; объем образцов составлял не менее 0.5 см^3 , угловое разрешение рефлексов до 0.01°, скорость сканирования 2 град/мин. Расшифровку рентгенограмм выполняли с помощью программы “Crystallographica Search-Match v. 2.0.3.1 Oxford Cryosystems”. Обработку результатов рентгеновского анализа выполняли с помощью базы данных PDF2.

Морфологию продукта термодеструкции полиамфолит–металлического комплекса исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа “VEGA3 TESCAN” с вольфрамовым термокатодом.

Пористую структуру образцов катализатора характеризовали величиной удельной поверхности, объемом и размером пор, рассчитанными из изотерм адсорбции азота (при 77 К). Изотермы, полученные на установке “Autosorb-6iSA” в интервале относительного давления до $P/P_0 \sim 0.998$ с предварительной дегидратацией образцов при 250°C. Соответствующие характеристики вычисляли с помощью программного обеспечения

Таблица 1. Область колебаний на ИК-спектрах полиамфолитов

| Группы | Волновое число, см ⁻¹ | | |
|------------------------------|----------------------------------|------|------|
| | ЭДА | ПДА | БДА |
| –CONHR (вторичный амин) | 1577 | 1571 | 1575 |
| –COOH | 1631 | 1648 | 1631 |
| –NH ₂ (валентные) | 3435 | 3426 | 3435 |

“Quantachrome AS Win™ – Automated Gas Sorption”, version 2.02.

Механическую прочность гранул катализатора на раздавливание по торцу P_{\square} (МПа) определяли на приборе МП-2С из выборки 26 гранул.

Каталитическую активность катализаторов оценивали на примере катализатора, полученного из комплекса полиамфолита ЭДА с Cu^{2+} . Его исследовали в реакции окисления СО на лабораторной динамической установке “УД-СО” для регистрации каталитической активности [30]. Определение каталитической активности выполняли при следующих условиях: объемный расход газовой смеси $V_{\text{ГВС}} = 1 \text{ дм}^3/\text{мин}$, исходная концентрация оксида углерода $C_{\text{исх}} = 0.4 \text{ об. \%}$, относительная влажность газовой смеси 70%, время контакта 0.24 с.

Активность катализатора оценивали степенью окисления СО, а также его производительностью на единицу массы по сравнению с образцом сравнения. В качестве последнего применяли катализатор того же состава $10\text{CuO}-90\text{Al}_2\text{O}_3$ (мас. %), в котором CuO является продуктом термодеструкции нитрата меди, введенного в формовочную пасту. Его исследовали на установке “УД-СО” при тех же условиях, что и катализатор на основе продукта термодеструкции комплекса полиамфолит– Cu^{2+} .

Точкой отсчета при вычислении значений производительности катализаторов являлась температура 250°C, для которой находили соответствующее значение степени превращения.

Степень превращения (X) рассчитывали по формуле

$$X = \frac{(C_{\text{исх}} - C_{\text{кон}})}{C_{\text{исх}}} \times 100\% ,$$

где $C_{\text{исх}}$ – исходная концентрация СО, $C_{\text{кон}}$ – конечная концентрация СО.

Концентрация монооксида углерода во всех экспериментах составляла 0.178 моль/дм³.

Производительность катализатора (Π) на единицу массы определяли, используя формулу

$$\Pi = \frac{C_{\text{СО}} X(T) V}{m_{\text{кат}}}$$

Здесь V – объемный расход газовой смеси, поступающей в реактор, (м³/ч); $C_{\text{СО}}$ – концентрация в газовой смеси (моль/м³); $m_{\text{кат}}$ – масса загрузки катализатора, содержащего 10 мас. % CuO , (г).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По результатам анализа гель-проникающей хроматографии ПАК установлено, что ее средняя молекулярная масса M_z равнялась 2.52×10^5 .

Степень замещения карбоксильных групп на амидные, рассчитанная на основании данных потенциометрического титрования, в полиамфолитах составила для производных ЭДА 4.8%, ПДА 5.2% и БДА 7.4%.

ИК-спектры образцов ПАК и полученных полиамфолитов представлены на рис. 1. В ИК-спектре полиакриловой кислоты наблюдаются две полосы валентных колебаний связи $\text{C}=\text{O}$ карбоксильной группы около 1720 и 1640 см⁻¹. Более низкочастотная полоса относится к колебаниям связи $\text{C}=\text{O}$ карбоксильной группы, участвующей в сильной водородной связи. На спектрах образцов полиамфолитов присутствуют валентные колебания группы $-\text{NH}_2$ около 3430 см⁻¹. Наличие полосы поглощения Амид(II) 1580 см⁻¹, соответствующей колебаниям группы $-\text{CONHR}$, свидетельствует о том, что произошло замещение гидроксильных групп на аминные (табл. 1). Таким образом, ИК-спектроскопия подтверждает амфотерную структуру синтезированных полимеров.

Зависимости приведенной вязкости растворов полиамфолитов от pH в разных масштабах представлены на рис. 2. Видно, что исследуемые полимеры ведут себя как классические поликислоты: в кислой среде они слабо набухают, а в щелочной – переходят в ионизированную форму, обеспечивая максимальное значение вязкости в водном растворе. Данное поведение обусловлено несбалансированностью функциональных групп в составе исследуемых полиамфолитов [31–33], поскольку в структуре преобладают группы COOH . Таким образом, влияние групп $-\text{NH}_2$ алифатических диаминов на набухание полиамфолитов незначительно, и значения вязкости в щелочной среде много раз больше, чем в кислой.

Преобладание кислотных групп в составе полиамфолитов приводит к смещению изоэлектрической точки в область более низких значений pH. В диапазоне pH 3–4 (рис. 2б) происходит компенсация кислотных и основных групп, приводящая к изоэлектрической точке. В зависимости от алифатического диаминна изоэлектрическая точка смещается: для ЭДА, ПДА и БДА pH изоэлектрической точки составляет 4.0, 3.5 и 3.0 соответственно.

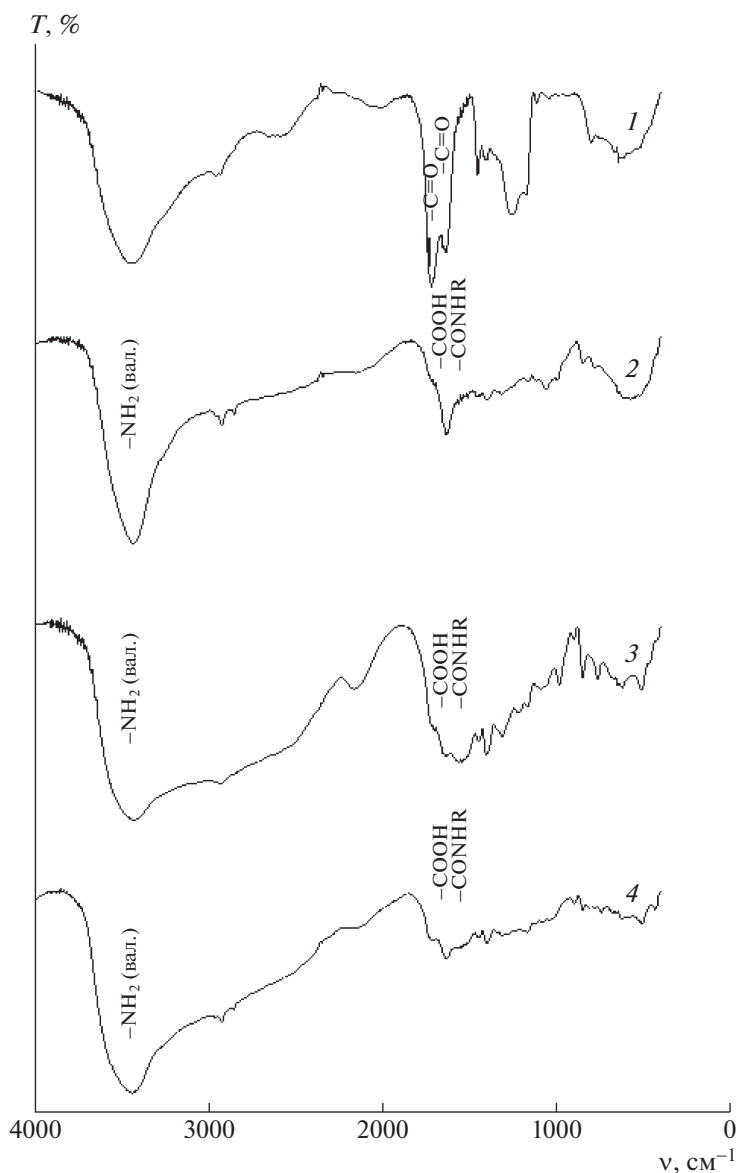


Рис. 1. ИК-спектры полиакриловой кислоты (1) и полиамфолитов ЭДА (2), ПА (3), БДА (4).

Подтверждением наличия изоэлектрической точки в водных растворах полиамфолитов являются измерения их мутности при различных значениях рН [34]. Полиамфолиты блочного строения вблизи изоэлектрической точки выпадают в осадок [35–45]. Поскольку происходит компенсация кислотных и основных групп, макромолекулы начинают сворачиваться в глобулярный клубок из-за взаимного притяжения противоположно заряженных групп, уменьшая при этом растворимость полиамфолитов. Дальнейшие изменения рН раствора вновь приводят к растворению полимеров.

Проведено исследование зависимости мутности растворов от рН на примере водного раствора полиамфолита ЭДА. На рис. 3 видно, что при

рН 3.67 и 3.76 мутность принимает максимальное значение, при этих значениях рН полиамфолит выпадает в осадок. Дальнейшее изменение рН в щелочную и кислую область приводит к понижению мутности раствора, а при рН 5.96 раствор вновь становится полностью прозрачным. Таким образом, можно предположить, что изоэлектрическая точка полиамфолита ЭДА находится в диапазоне значений рН 3.67–3.76.

На рис. 4 представлены ИК-спектры полиамфолит-металлических комплексов; для сравнения приведены спектры исходных полимеров. На спектрах всех образцов полиамфолит-металлических комплексов присутствует группа полос поглощения при 1565, 1612 и 1710 cm^{-1} . Видно, что

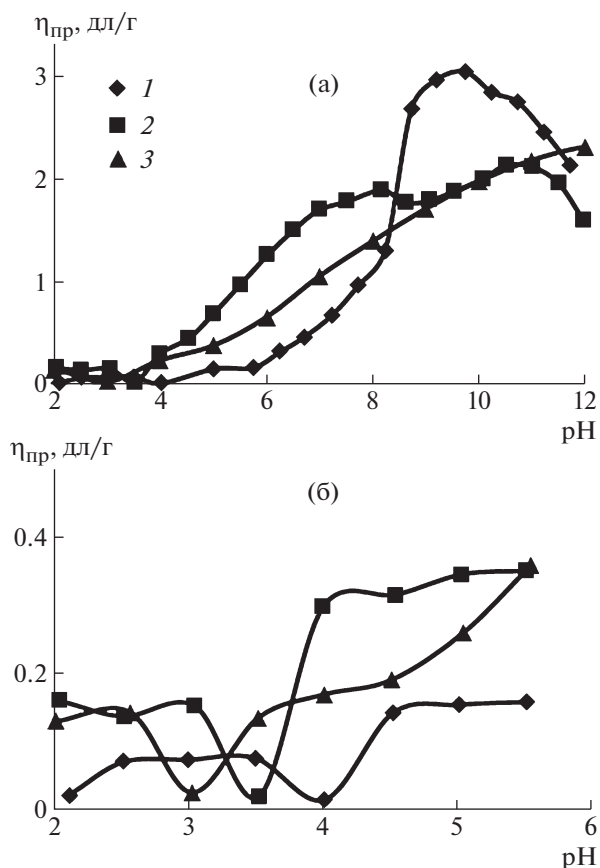


Рис. 2. Зависимости приведенной вязкости полиамфолитов на основе ЭДА (1), ПДА (2) и БДА (3) от рН в широком (а) и узком (б) значениях рН.

после взаимодействия полиамфолитов с Cu^{2+} исчезает полоса поглощения 1637 см^{-1} , соответствующая колебаниям карбоксильной группы $\text{C}=\text{O}$, участвующей в водородной связи; полоса 1560 см^{-1} (асимметричное колебание карбоксилат аниона COO^-) становится самой интенсивной. На спек-

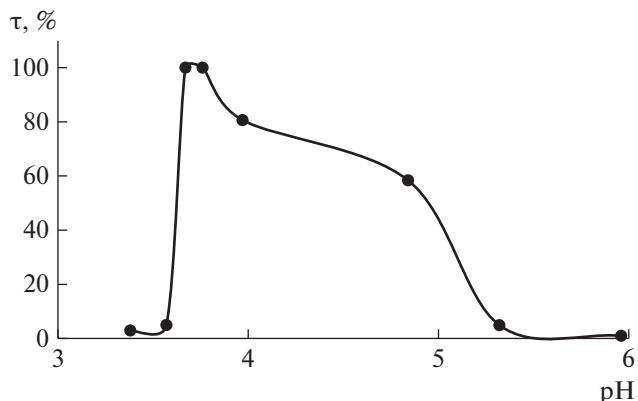


Рис. 3. Зависимость мутности τ водного раствора полиамфолита ЭДА от рН.

трах полимер-металлических комплексов полосы в области $1420\text{--}1350 \text{ см}^{-1}$ (симметричное колебание карбоксилат аниона COO^-) также значительно усиливаются [46].

На спектрах образцов полиамфолитов присутствует полоса деформационных колебаний $-\text{NH}_2$ -группы 1632 см^{-1} . В полиамфолит-металлических комплексах эта полоса сдвигается к 1611 см^{-1} в результате формирования комплекса группы $-\text{NH}_2$ с ионом Cu^{2+} . Указанная полоса наблюдается как плечо на более интенсивной полосе 1565 см^{-1} .

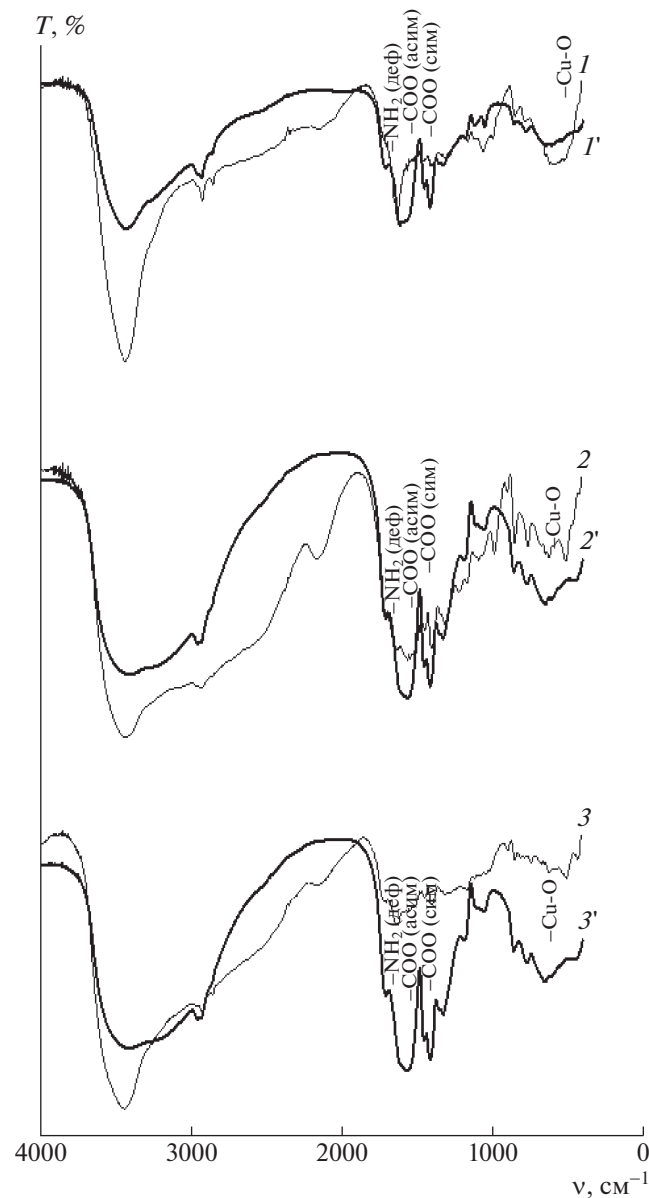


Рис. 4. ИК-спектры исходных полиамфолитов (1–3) и их полимер-металлических комплексов с Cu^{2+} (1'–3'): полиамфолиты на основе ЭДА (1, 1'), ПДА (2, 2') и БДА (3, 3').

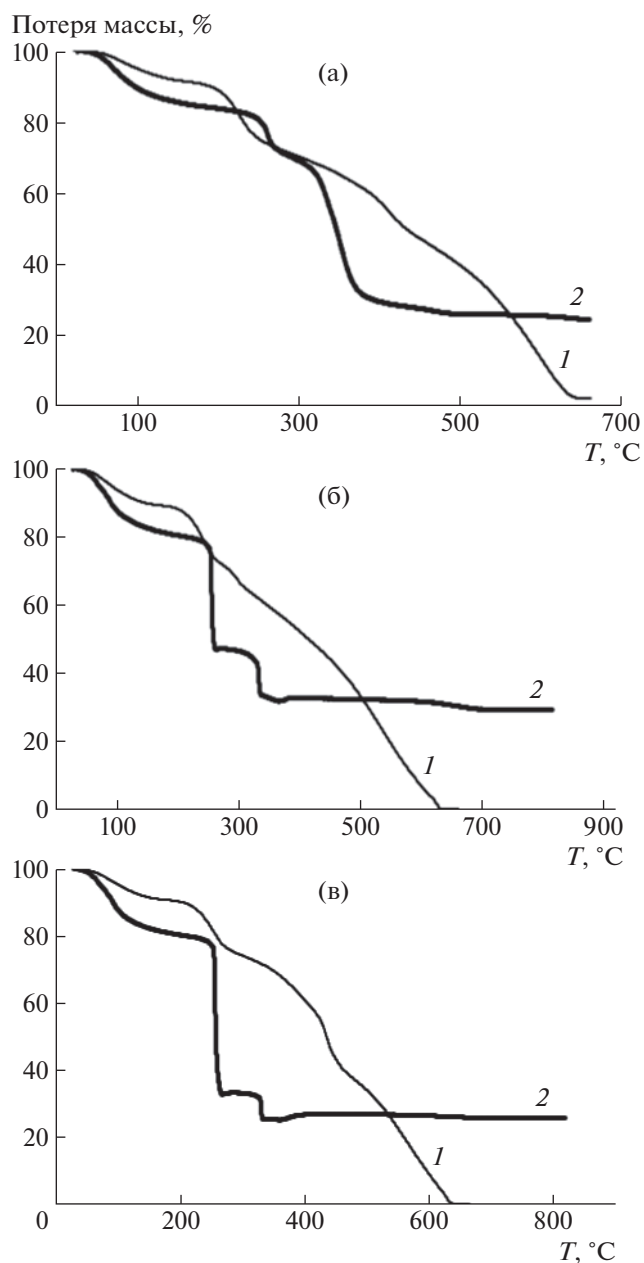


Рис. 5. Кривые ТГА полиамфолита (1) и полиамфолит-металлических комплексов (2) на основе ЭДА (а), ПДА (б) и БДА (в).

В низкочастотной области ИК-спектров полиамфолит-металлических комплексов видны полосы 653, 620 и 460 см^{-1} . По литературным данным полосы при 505 и 449 см^{-1} связаны с колебаниями связи $\text{Cu}-\text{O}$ в комплексах металл-органика. При этом полосы поглощения при 993 и 904 см^{-1} (деформационное внеплоскостное колебание группы OH в COOH) исчезают, что свидетельствует об образовании солевых связей между карбоксильной группой полиамфолита и Cu^{2+} [47].

Термограммы полиамфолитов характеризует уменьшение массы в одностадийной реакции. На термограммах комплекса полиамфолит- Cu^{2+} (рис. 5) можно заметить, что разложение образцов происходит трехступенчато. Первая ступень соответствует дегидратации связанной воды (44–202°C), которая появляется из-за образования аквакомплекса полиамфолита с медью. Вторая ступень разложения полиамфолит-металлического комплекса (229–265°C) связана с разрушением хелатов при более высокой температуре [48], процессы окисления и декарбоксилирования приводят к образованию CO_2 , H_2O и NO_2 [49]. Третья ступень деструкции (299–372°C) соответствует полному разложению комплекса и образованию CuO в качестве конечного продукта [50].

На всех термограммах можно заметить, что термоокислительная деструкция полиамфолит-металлических комплексов заканчивается при 380–390°C, а потеря массы достигает 76%.

Энергия активации E_a термодеструкции комплексов полиамфолит- Cu^{2+} , вычислена по кривым изменения потерь массы от температуры (табл. 2), при этом использован графический метод определения. Для дальнейшего исследования был выбран полиамфолит-металлический комплекс на основе ЭДА.

Результаты определения фракционного состава кристаллического продукта термодеструкции комплекса полиамфолит- Cu^{2+} (табл. 3) указывают на бимодальность распределения частиц по размерам, максимумы находятся в области 0.03–0.10 и 30 мкм (D_{mode}), расчетное срединное значение (когда 50% частиц имеют меньший размер, а 50% – больший) составляет 0.159 мкм (D_{median}), а расчетное среднеарифметическое значение эквивалентного диаметра – $D_{mean} = 0.101$ мкм.

Морфология полученного в результате термодеструкции комплекса полиамфолит- Cu^{2+} при 400°C (рис. 6) показывает, что наличие шероховатой и неоднородной поверхности определяет возможность его использования для каталитических целей.

Дифрактограммы образцов продукта термодеструкции полиамфолит-металлического комплекса (<40 мкм), прокаленного при 400°C и по-

Таблица 2. Энергия активации термодеструкции образцов комплексов полиамфолит- Cu^{2+}

| Ступень потери массы, № | E_a , кДж/моль | | |
|-------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| | ЭДА- Cu^{2+} | ПДА- Cu^{2+} | БДА- Cu^{2+} |
| 1 | 48.3 | 22.4 | 36.3 |
| 2 | 99.6 | 50.3 | 31.5 |
| 3 | 35.4 | 92.5 | 63.2 |

Таблица 3. Распределение частиц по их размерам для кристаллического полиамфолит-металлического комплекса, прокаленного при 400°C (<40 мкм) и использованного для получения катализатора окисления СО

| Доля частиц (%) с размером, мкм | | | | | Эквивалентный диаметр частиц, мкм | | |
|---------------------------------|-------|-------|-------|-------|-----------------------------------|--------------|---------------------------------------|
| <0.08 | <0.12 | <11.4 | <28.3 | <40.0 | D_{mean} | D_{median} | D_{mode} в интервале 0–1/1–40 |
| 20 | 40 | 60 | 80 | 100 | 0.101 | 0.159 | 0.1/30.1 |

Таблица 4. Структурно-прочностные свойства катализатора

| Обозначение | Катализатор на основе продукта термодеструкции комплекса полиамфолит–Cu ²⁺ и Al ₂ O ₃ | P_{\square} , МПа | $S_{ВН}$, м ² /г | $V_{D < 773 \text{ нм}}$, см ³ /г | $D_{ВН}$, нм |
|-------------|--|---------------------|------------------------------|---|---------------|
| I | 10% CuO (ЭДА) + 90% Al ₂ O ₃ при 600°C | 7.3 | 349 | 0.83 | 6.2 |
| II | 10% CuO (ЭДА) + 90% Al ₂ O ₃ при 500°C | 7.1 | 351 | 0.83 | 6.3 |
| III | 10% CuO + 90% Al ₂ O ₃ при 600°C (образец сравнения) | 8.0 | 205 | 0.62 | 8.1 |

лученного на его основе катализатора, представлены на рис. 7.

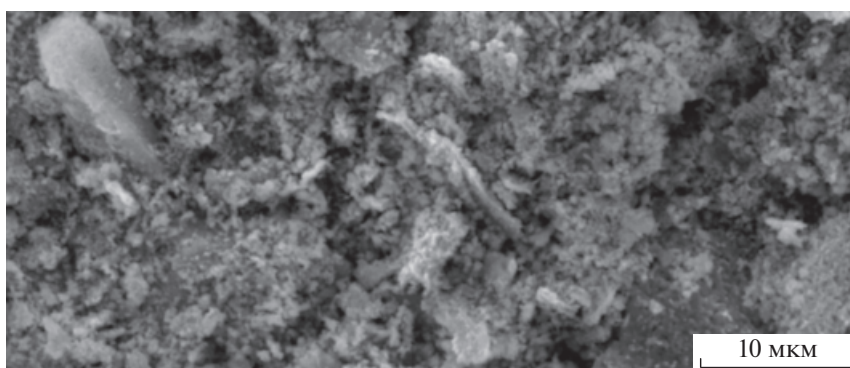
Обработка результатов показала, что в образце 10% CuO (ЭДА) + 90% Al₂O₃ при 400°C (<40 мкм) присутствуют не только фазы оксидов меди (I, II), но и металлической меди, а также надежно установлены фазы Al₂O₃ и CuO. Главный дифракционный максимум оксида алюминия оказался смещен в сторону увеличения параметра решетки, но в базе данных не были обнаружены эталоны оксида алюминия или алюмината меди, которые бы описали такую дифракционную картину.

Определены $V_{D < 773 \text{ нм}}$ (см³/г) – объем пор с диаметром менее 773 нм, соответствующих адсорбции азота при его относительном давлении $P/P_0 = 0.9975$; $S_{ВН}$ (м²/г) – удельная поверхность, $D_{ВН}$ (нм) – преобладающий эквивалентный диа-

метр пор, соответствующий максимуму дифференциальной кривой распределения объема пор по их размерам (табл. 4).

В табл. 5 представлены значения степени превращения в зависимости от температуры для исследованных катализаторов. Можно отметить, что для образцов, полученных на основе продукта термодеструкции полиамфолит-металлического комплекса и прокаленных при 500 и 600°C, степень превращения достигла 90% при температуре 250 и 257°C соответственно, в то время как при этих же значениях температуры для катализатора сравнения, прокаленного при 600°C, она составила 55%.

Исследования образцов катализатора на основе продукта термодеструкции полиамфолит-металлического комплекса (ЭДА) в смеси с оксидом алюминия, прокаленного при 500 и 600°C, на

**Рис. 6.** СЭМ-изображение продукта термоокислительной деструкции комплекса полиамфолит–Cu²⁺ при 400°C.

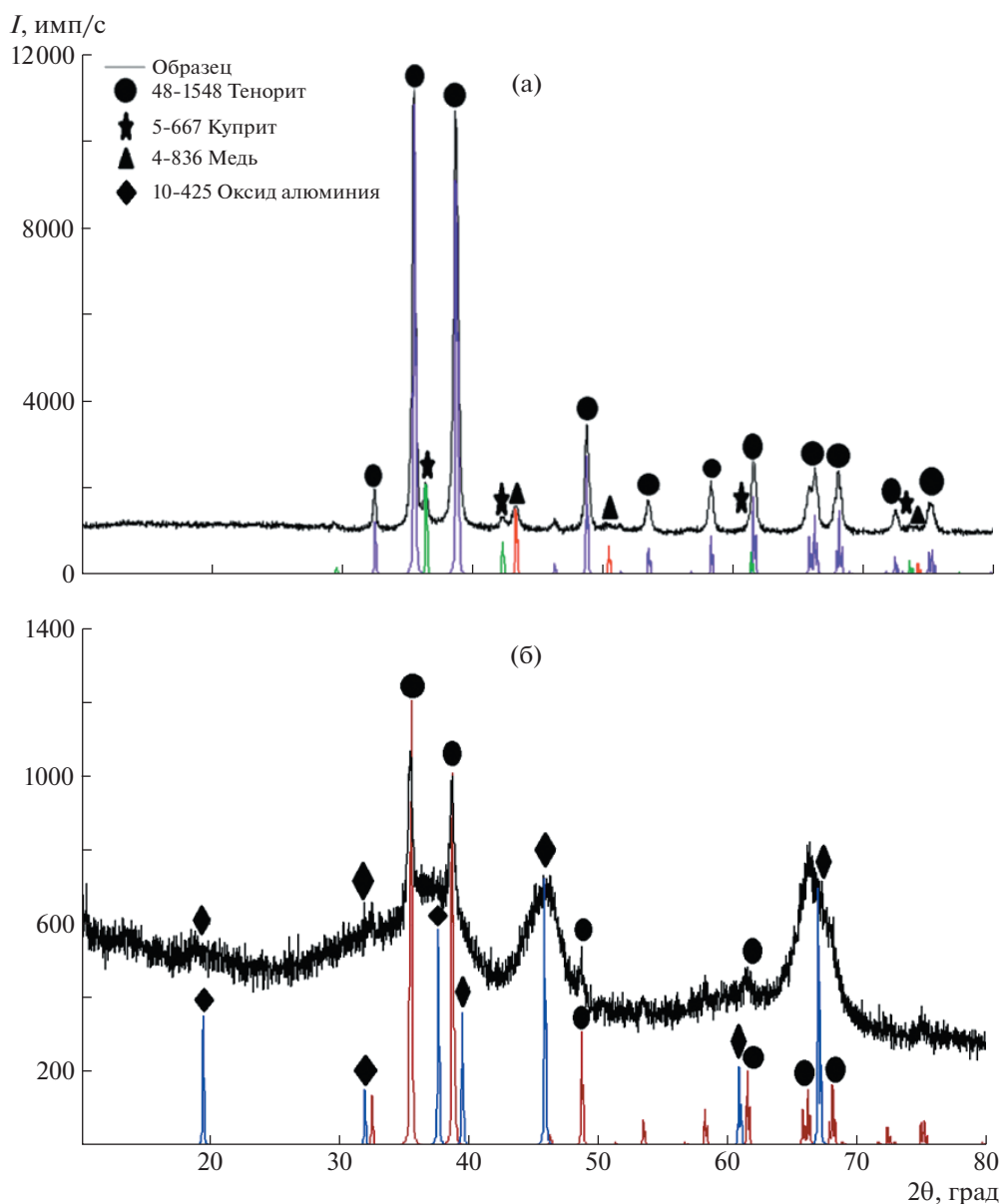


Рис. 7. Дифракционная картина образцов комплексов полиафолит– Cu^{2+} ; температура прокаливания 400 (а) и 500°C (б).

проточной установке “УД-СО” показали, что катализ начинается уже при температуре 180–187°C.

Анализируя полученные данные зависимости степени конверсии от температуры (рис. 8), можно заметить, что полная конверсия СО в CO_2 про-

Таблица 5. Температурные зависимости степени превращения при окислении СО кислородом воздуха

| Степень превращения, % | Значения температуры (°С), при которых достигаются указанные степени превращения для катализаторов* | | |
|------------------------|---|-----|-----|
| | I | II | III |
| 10 | 187 | 180 | 160 |
| 50 | 225 | 220 | 250 |
| 90 | 257 | 250 | 320 |

*Обозначения по табл. 4.

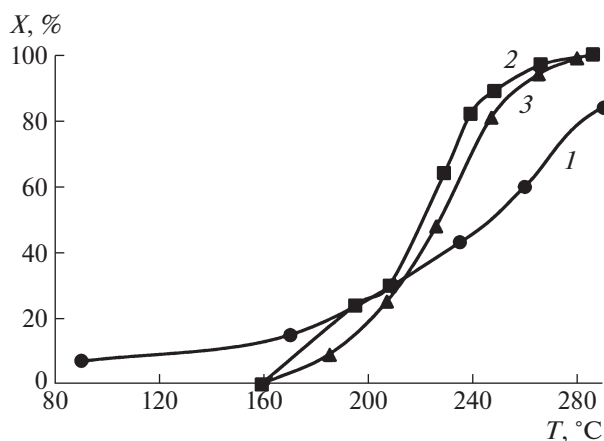


Рис. 8. Зависимость степени окисления CO (X) от температуры: 1 – CuO; 2 и 3 – ЭДА + Cu(II), прокаленной при 500 и 600°C соответственно.

исходит при меньших значениях температуры, когда в качестве катализатора использован образец, содержащий продукт термодеструкции комплекса полиамфолит–Cu²⁺. Так, рассмотрены два образца катализатора на основе продукта термодеструкции полиамфолит-металлического комплекса при температуре прокаливания катализатора 500 и 600°C соответственно. На рис. 8 видно, что 100%-ная конверсия достигается образцом, прошедшим термообработку при более низкой температуре (500°C).

Ниже приведены значения производительности (П) катализаторов в реакции окисления CO кислородом воздуха при 250°C:

| Катализатор $P_m \times 10^3$, моль CO/ч г | I | II | III |
|---|-----|-----|-----|
| | 4.6 | 4.8 | 1.7 |

Значение температуры расчета производительности было выбрано произвольно, при этом разность значений остается постоянной.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследован процесс образования комплексных соединений полиамфолитов с Cu²⁺. Проанализированы физико-химические свойства комплексных соединений полиамфолит–Cu²⁺ методом синхронного термического анализа. Для всех образцов термодеструкция полиамфолит-медных комплексов заканчивается при 380–390°C, при этом потеря массы составляет 76%. Значения энергии активации термодеструкции комплексов полиамфолит–Cu²⁺ менялись в диапазоне от 22 до 99 кДж/моль. Изучена каталитическая активность катализаторов на основе продукта термодеструкции полиамфолит-металлического комплекса и Al₂O₃. Катализаторы успешно работали, начиная с 180°C, причем их производительность

составляла 4.6–4.8 моль CO/ч на 1 г катализатора, что в 2.8 раза выше, по сравнению с производительностью катализатора сравнения, не содержащего органической составляющей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ментбаева А.А. Дис. ... д-ра философии. Астана: КазНУ им. аль-Фараби, 2012.
2. Sultanov Y.M., Wöhrle D., Efendiev A.A. // J. Mol. Catal. A. 2006. V. 258. P. 79.
3. Mart H. // Des. Monomers Polym. 2006. V. 9. P. 553.
4. Kaya İ., Emdı D., Saçak M. // J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. 2009. V. 19. P. 293.
5. Şenol D., Kaya İ. // Arab. J. Sci. Eng. 2017. V. 42. № 6. P. 2386.
6. Zheng T., Li L. // New J. Chem. 2018. V. 42. P. 2532.
7. Wang D., Liu W., Bian F., Yu W. // New J. Chem. 2015. V. 39. P. 2055.
8. Saladino R., Neri V., Mincione E., Filippone P. // Tetrahedron. 2002. V. 58. P. 8497.
9. Kim H.S., Kim J.J., Kwon J.J., Chung M.J., Lee B.G., Jang H.G. // J. Catal. 2002. V. 205. P. 226.
10. Leadbeater N., Marco M. // Chem. Rev. 2002. V. 102. P. 3235.
11. Zheng T., Zhu M., Waqas M., Umair A., Zaheer M., Yang J., Duan X., Li L. // RSC Adv. 2018. V. 8. P. 38818.
12. Yarapathi R.V., Kurva S., Tammishetti S. // Catal. Commun. 2004. V. 5. P. 511.
13. Pardey A.J., Rojas A.D., Yáñez J.E., Betancourt P., Scott C., Chinea C., Urbina C., Moronta D., Longo C. // Polyhedron. 2005. V. 24. № 4. P. 515.
14. Syukri S., Hijazi A.K., Sakthivel A., Al-Hmaideen A., Kühn F.E. // Inorg. Chim. Acta. 2007. V. 360. № 1. P. 198.
15. Haber J., Pamin K., Połtowicz J. // J. Mol. Catal. A. 2004. V. 224. № 1–2. P. 155.
16. Schuchardt U., Cardoso D., Sercheli R., Pereira R., Cruz R.S., Guenreiro M.C., Mandelli D., Spinacé E.V., Pires E.L. // Appl. Catal. A. 2001. V. 211. № 1. P. 13.
17. Kumar A., Mishra G.S., Kumar A. // J. Mol. Catal. A. 2003. V. 201. P. 183.
18. Gao B., Kong D., Zhang Y. // J. Mol. Catal. A. 2008. V. 286. № 1–2. P. 145.
19. Kudaibergenov S.E., Ciferri A. // Macromol. Rapid Comm. 2007. V. 28. № 20. P. 1980.
20. Xi X., Liu Y., Shi J., Cao S. // J. Mol. Catal. A. 2003. V. 192. № 1–2. P. 5.
21. Xiaoxuan G., Zhang F., Yang Z., Wei R., Gao L., Xiao G. // J. Micropor. Mesopor. Mater. 2023. V. 352. P. 112507.
22. Kudaibergenov S.E., Dzhardimalieva G.I. // Polymers. 2020. V. 12. № 3. P. 572.
23. Martínez J.M.L., Denis M.F.L., Piehl L.L., Celis E.R. de, Buldain G.Y., Dall’Orto V.C. // Appl. Catal. B. 2008. V. 82. P. 279.
24. Liotta L.F., Gruttadauria M., Carlo G.D., Perrini G., Librando V., Hazard J. // J. Hazardous Mater. 2009. V. 162. P. 592.

25. *Li X.H., Meng X.G., Pang Q.H., Liu S.D., Li J.M., Du J., Hu C.W.* // *J. Mol. Catal. A.* 2010. V. 328. P. 90.
26. *Lupano L.V.L., Martínez J.M.L., Denis M.F.L., Piehl L.L., de Celis E.R., Buldain G.Y., Dall'Orto V.C.* // *Appl. Catal. A.* 2013. V. 467. P. 347.
27. *Martínez J.M.L., Rodríguez-Castellón E., Torres Sánchez R.M., Denaday L.R., Buldain G.Y., Dall'Orto V.C.* // *J. Mol. Catal. A.* 2011. V. 339. № 1–2. P. 43.
28. *Липин В.А., Сустанов Т.А., Евдокимов А.Н., Горкина Т.Е.* А. с. 2714670 Россия // Б.И. 2020. № 5. С. 1.
29. *Тестишева Е.И., Мельников И.П., Сладковский Д.А.* // *Изв. СПбГТИ (ТУ).* 2018. Т. 47. № 73. С. 17.
30. *Кам Т.Ш.* Дис. ... канд. хим. наук. СПб.: СПбГТИ (ТУ), 2022.
31. *Han X., Feng J., Dong F., Zhang X., Liu H., Hu Y.* // *Mol. Phys.* 2014. V. 112. № 15. P. 2052.
32. *An H., Lu C., Wang P., Li W., Tan Y., Xu K., Liu C.* // *Polym. Bull.* 2011. V. 67. P. 148.
33. *Polyampholytes: Synthesis, Characterization and Application* / Ed. by *E. Kudaibergenov.* Boston: Springer, 2002.
34. *Kaushik P., Rawat K., Bohidar H.* // *Coll. Polym. Sci.* 2019. V. 297. P. 953.
35. *Ryan G. Ezell, Charles L. McCormick* // *Appl. Polym. Sci.* 2007. V. 104. № 5. P. 2818.
36. *Kudaibergenov S., Nuraje N.* // *Polymers.* 2018. V. 10. № 10. P. 1146.
37. *Zurick M., Bernards M.* // *Appl. Polym. Sci.* 2014. V. 131. № 6. P. 40069.
38. *Hui X., Tao R., Cui W., Zhang S., Li H.* // *Appl. Polym. Sci.* 2013. V. 127. № 5. P. 4058.
39. *Gotzamanis G., Papadimitriou K., Tsitsilianis C.* // *Polym. Chem.* 2016. V. 7. P. 2125.
40. *Kudaibergenov S.E.* // *Rev. J. Chem.* 2020. V. 10. P. 17.
41. *Osovskaya I.I., Borodina A.M., Kurzin A.V., Roshchin V.I.* // *Rus. J. Bioorg. Chem.* 2022. V. 48. P. 1529.
42. *You J., Hu H., Zhou J.* // *Cell.* 2013. V. 20. P. 1179.
43. *Qiao C., Zhang J., Kong A.* // *Korea-Aust. Rheol. J.* 2017. V. 29. P. 61.
44. *Kuzmenko V.A., Rusanova A.I., Odintsova O.I.* // *Rus. J. Appl. Chem.* 2014. V. 87. P. 1197.
45. *Voron'ko N.G., Derkach S.R., Vovk M.A., Tolstoy P.M.* // *Carbohydr. Polym.* 2016. V. 151. P. 1156.
46. *Deng D., Qi T., Cheng Y., Jin Y.* // *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2014. V. 25. № 1. P. 393.
47. *Wang J., Ren J., Tang Q., Wang X.* // *Materials.* 2022. V. 15. № 5. P. 1719.
48. *Kesavulu K., Sankar T.R., Ramana P.V.* // *Chem. Sci. Trans.* 2013. V. 2. № 4. P. 1324.
49. *Abdullah N.A., Osman N., Sulaiman H., Oskar H.* // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2012. V. 7. P. 9405.
50. *Abdullah N.A., Marwani H.M.* // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2012. V. 7. P. 10084.