

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИТ

М. В. ВИШНЕЦКАЯ

Государственная академия нефти и газа им. И.М. Губкина

Б. В. РОМАНОВСКИЙ

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

REDOX BEHAVIOR OF MOLECULAR SIEVES

M. V. VISHNETSKAYA,
B. V. ROMANOVSKY

Incorporating the transition metal atoms into a structure of microporous solids such as zeolites and other molecular sieves may result in substantial changes in their behavior as catalytic materials. Some examples of processes where iron and cobalt containing molecular sieves exhibit rather unusual functional properties different from that of common heterogeneous catalysts are given.

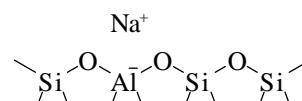
Атомы переходных металлов, будучи внедренными в структуру микропористых твердых тел – цеолитов и других молекулярных сит, могут существенно изменить их свойства как каталитических материалов. Приведены примеры процессов, в которых железо- и кобальтсодержащие молекулярные сита обнаруживают необычные функциональные свойства, отличающие их от других гетерогенных катализаторов.

www.issep.rssi.ru

ВВЕДЕНИЕ

Впервые синтетические молекулярные сита – цеолиты, которые представляют собой пористые кристаллические тела, обладающие геометрически правильной системой свободных каналов и полостей молекулярных размеров (от 0,3 до 10 нм), – были получены почти 50 лет назад. Физические и физико-химические свойства цеолитов оказались столь привлекательными с точки зрения практического использования в качестве катализаторов и адсорбентов [1–4], что они быстро вытеснили традиционные материалы, применявшиеся ранее в таких важных отраслях промышленности, как нефтепереработка, нефтехимия, и других областях техники и производства. Сейчас мировое производство цеолитов и аналогичных им микропористых твердых тел составляет несколько сот тысяч тонн в год и продолжает непрерывно расширяться. И в то же время, несмотря на очевидные научные и практические достижения в области синтеза и использования молекулярных сит, их потенциальные возможности как многофункциональных материалов далеко не исчерпаны. Поэтому вполне понятно, что интерес со стороны ученых-химиков к исследованию и перспективам практического применения таких материалов не ослабевает в течение долгого времени.

Первые синтетические цеолиты представляли собой пористые кристаллические тела, содержащие только Al и Si в качестве структурообразующих атомов. Их строение схематически можно изобразить следующим образом:



Основными строительными единицами цеолитов являются тетраэдры $\text{AlO}_{4/2}$ и $\text{SiO}_{4/2}$, каждый из которых

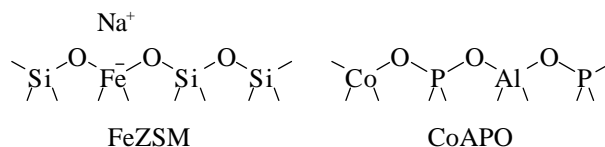
соединяется с четырьмя соседними через общие атомы О (отсюда и такое необычное обозначение тетраэдров — с половинками атомов кислорода) и образует трехмерную кристаллическую структуру. В свободные пространства этой структуры — каналы и полости — проникают многие неорганические и органические молекулы, такие как вода, аммиак, метанол, бензол.

В тетраэдрах $AlO_{4/2}$ и $SiO_{4/2}$ каждый атом кремния и алюминия, которые принято называть решеточными атомами, координирует четыре атома кислорода, но поскольку тетраэдрический атом Al трехзаряден, то избыточный отрицательный заряд должен нейтрализоваться однозарядным катионом. При синтезе цеолитов роль таких компенсирующих ионов обычно играют катионы Na^+ . Поскольку эти катионы не входят в состав кристаллической решетки (внерешеточные атомы), их легко можно обменять в эквивалентных количествах на другие катионы, такие как NH_4^+ , Ca^{2+} , Fe^{3+} , а также катионы H^+ . Наличие последних в цеолитах придает им свойства сильных твердых кислот, что и обуславливает их высокую каталитическую активность. В частности, именно такие кислотные формы цеолитов используют при приготовлении катализаторов крекинга нефтяных фракций — основного способа получения бензинов.

Кроме того, благодаря успехам в области теории и практики синтеза кристаллических твердых тел, достигнутым за последнее десятилетие, научились заменять не только внерешеточные атомы в этих материалах, но и атомы Al и Si в составе кристаллической решетки частично или полностью на атомы P, Ga, B, Zr, Ti, V, Fe, Co, Ge, Cr, Zn. Применение такого способа модифицирования молекулярных сит, получившего название метода изоморфного замещения, наряду с традиционным ионным обменом позволило существенно расширить ассортимент синтетических молекулярных сит как по их химическому составу, так и по структуре (см. также [1]).

Особый интерес для катализа представляют молекулярные сита, содержащие переходные металлы в качестве решеточных атомов. Действительно, наличие в составе пористого твердого тела атомов, которые могут обратимо изменять свою степень окисления, придает (почти неизбежно) этому материалу окислительно-восстановительную функцию. Таким образом, в сферу применения молекулярных сит в качестве катализаторов включаются не только кислотно-основные процессы, но и такой важный класс реакций, как окислительно-восстановительные. Приведем лишь два, наиболее ярких примера такого рода молекулярных сит, обладающих, с одной стороны, четко выраженной окислительно-восстановительной функцией, а с другой — почти уникальными свойствами, которые резко выделяют эти

катализаторы из множества аналогичных гетерогенно-каталитических систем, близких по составу и структуре. Это — железосодержащие алюмосиликаты (FeZSM) и кобальтсодержащие алюмофосфаты (CoAPO). Их строение, по аналогии с приведенным выше для обычных цеолитов, может быть схематически изображено следующим образом:

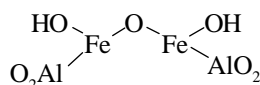


В обоих случаях атомы Fe(III), Co(III), Al(III) и P(V) являются решеточными и, следовательно, имеют тетраэдрическую координацию к атомам О. Существенное различие между этими двумя структурами состоит в том, что в первой из них трехзарядный атом Fe изоморфно замещает трехзарядный же атом Al, и поэтому, как и в обычных алюмосиликатных цеолитах, нужна нейтрализация избыточного отрицательного заряда каркаса положительно заряженным внерешеточным катионом. Во второй такой необходимости нет, так как полный баланс зарядов обеспечивается обязательным равенством числа трехзарядных атомов Co + Al и пятизарядных атомов P.

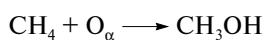
ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИТА FeZSM

Среди более чем ста элементов Периодической системы железо как компонент каталитических систем занимает особое место. На его основе не только получают катализаторы основных промышленных процессов: синтеза аммиака, конверсии оксида углерода с водяным паром, дегидрирования углеводородов, но железо входит также в состав важнейших биологических катализаторов (ферментов) таких как гемоглобин, цитохром, каталаза и некоторые другие, ответственные за связывание, активацию и транспорт кислорода в живых организмах. Ферменты с удивительной легкостью и в исключительно мягких условиях (комнатная температура, нормальное давление) проводят многие процессы, реализация которых с применением обычных, небиологических катализаторов термодинамически или кинетически затруднена. К таким затрудненным реакциям относится, например, мягкое окисление насыщенных углеводородов, имеющих гидрофобные свойства, до водорастворимых соединений — спиртов, альдегидов и кетонов, которые таким способом утилизируются в биологических системах. Что важно, агентом, который поставляет атом О, внедряющийся в окисляемую молекулу, здесь является кислород воздуха. Так, фермент метанмонооксигеназа (ММО), используя

молекулярный кислород, внедряет атом О по связи С—Н в молекулу метана и превращает этот инертный углеводород в метанол. Аналогичные реакции ММО может проводить при комнатной температуре и с другими низшими алканами (этан, пропан, бутан), то есть сырьем, которое имеется в избытке и поэтому дешево. Это обстоятельство позволяет понять, почему столь многочисленными были попытки химиков-каталитиков воспроизвести свойства такого удивительного фермента в колбе. Главная задача состояла в том, чтобы смоделировать активный центр ММО, который представляет собой пару атомов Fe, находящихся друг от друга на расстоянии около 0,36 нм, соединенных между собой мостиковой ОН-группой и координирующих к другим атомам белковой части фермента. Заметим, что моделирование активных центров ферментов, являющееся одним из важных направлений современной синтетической химии, которое получило название молекулярного дизайна, успешно осуществляется для случая гомогенного катализа. Однако в гетерогенном катализе примеры функционального моделирования ферментов единичны. Тем более замечательным является открытие ученых Института катализа Сибирского отделения РАН, обнаруживших, что в железосодержащих цеолитах ZSM в результате соответствующей предварительной обработки могут возникать структурные фрагменты типа



Как показало сравнительное исследование ММО и цеолита ZSM методом мессбаэровской спектроскопии, состояние двух атомов железа в обоих случаях оказывается весьма схожим. Более того, мостиковый атом О в биядерном фрагменте, который был назван авторами α -центром, оказалась способным при комнатной температуре внедряться по связи С—Н метана так же, как это происходит в случае ММО:



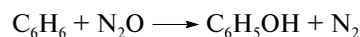
Аналогичные результаты были получены при окислении этана и пропана: в обоих случаях обнаружено образование соответствующих спиртов.

Интересно отметить, что поиски аналогичных железосодержащих систем, способных образовывать α -центры, среди других типов молекулярных сит, а также некоторых оксидов были безуспешными, и пока цеолит FeZSM остается единственным в своем роде неорганическим примером функционального моделирования ММО.

Хотя эта реакция на образце FeZSM протекает как стехиометрическая, но для того чтобы α -центр вновь

смог окислять алканы, требовалась обработка молекулярного сита N_2O при 150–250°C. Полученные результаты представляют исключительный интерес как с теоретической, так и с практической точки зрения. Действительно, впервые удалось воспроизвести монооксигеназную функцию, то есть внедрение монооксида (атома О) по связи С—Н на основе чисто неорганического материала. До сих пор более или менее успешными были попытки реализовать это с помощью металлокомплексов со сложными органическими лигандами.

Идея же использовать N_2O в качестве агента, задача которого – восстановить начальное состояние α -центров молекулярного сита FeZSM и тем самым замкнуть каталитический цикл, оказалась столь привлекательной, что на ее основе был разработан промышленный процесс получения фенола путем прямого окисления бензола:



Этот процесс был запатентован Институтом катализа и фирмой “Монсанто” и в 1998 году успешно прошел промышленные испытания. Заметим, что его реализация попутно решает и актуальную экологическую проблему рациональной утилизации токсичного оксида азота(I), образующегося при производстве некоторых важных мономеров.

Приведенный пример, с одной стороны, достаточно наглядно показывает, сколь непредсказуемым может быть появление новых, эффективных каталитических систем, и в этом контексте не так уж неправы те, кто относит катализ скорее к искусству, чем к науке. С другой – подражание природе, сумевшей создать столь совершенные катализаторы, как ферменты, может в некоторых случаях оказаться наиболее прямым путем при решении важных практических задач.

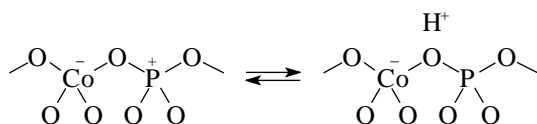
КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИТА CoAPO

В кобальт-алюмофосфатных молекулярных ситах все атомы Со могут занимать только тетраэдрические позиции в структуре при условии, что весь кобальт присутствует в виде ионов Со(III). В то же время хорошо известно, что такие ионы являются сильными окислителями и легко могут быть восстановлены водородом, метанолом, монооксидом углерода и другими восстанавливающими агентами до ионов Со(II). Следовательно, молекулярные сита CoAPO должны быть веществами, проявляющими довольно сильные окислительные свойства, и в этом качестве они могут представлять большой интерес как потенциальные катализаторы окислительных процессов. Кроме того, окислительные

центры могут играть определенную роль и в каталитических процессах превращения углеводов, ускоряемых кислотами.

При этом, однако, возникают два принципиально важных вопроса: во-первых, обратимы ли переходы Co(II) в Co(III) в условиях протекания окислительно-восстановительных реакций, что является необходимым условием реализации каталитического цикла, а во-вторых, сохраняется ли при таких переходах кристаллическая структура молекулярного сита? Ответ на второй вопрос не так очевиден, как это кажется на первый взгляд. Действительно, при уменьшении степени окисления решеточных атомов Co нарушается условие электронейтральности, следовательно, для сохранения кристалличности должен существовать какой-то механизм, обеспечивающий эту электронейтральность. На все поставленные вопросы дали ответы спектральные методы: инфракрасная (ИК) спектроскопия, электронная спектроскопия (ЭСП) и электронный парамагнитный резонанс (ЭПР).

Как упомянуто выше, при синтезе кобальт-алюмофосфатов CoAPO в состав их кристаллической решетки входят атомы Co(III). Можно было ожидать, что при восстановительной обработке в среде водорода эти атомы или по крайней мере часть их будут переходить в Co(II), причем атомы водорода, превращаясь при окислении в положительные ионы, будут играть роль компенсирующих противоионов (для простоты атомы Al в схеме опущены):



Действительно, у образца CoAPO после обработки в водороде при 450°C при его исследовании методом ИК-спектроскопии обнаруживается появление полос поглощения у 3650 см⁻¹, характерных для структурных OH-групп цеолитов. После окислительной обработки образца в кислороде эта полоса исчезает. Ни в первом, ни во втором случае кристаллическая структура CoAPO, по данным рентгенографического исследования, не разрушается. Кроме того, после адсорбции пиридина, который принято в ИК-спектроскопии использовать как зонд на протонные и апротонные центры твердых кислотных катализаторов, на восстановленной форме регистрировали появление полосы 1545 см⁻¹, которую относят к полосе колебания PuH^+ , что является подтверждением образования протонных центров; после окислительной обработки эта полоса поглощения исчезает. Таким образом, эти данные однозначно указывают на обратимый характер переходов Co(II) в Co(III) [5].

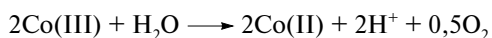
Однако полученные методом ИК-спектроскопии результаты подтверждают предположение об обратимых окислительно-восстановительных переходах атомов кобальта скорее косвенно. Значительно определеннее были данные ЭСП. Следует заметить, что изменения валентного состояния Co в результате окислительно-восстановительных обработок обнаруживаются и визуально: восстановленный образец CoAPO имеет светло-голубую окраску, переходящую в серо-зеленую после обработки в кислороде. Эти переходы цвета CoAPO соответствуют полосам 500–650 нм (голубой) и 350 нм (зеленый) в ЭСП. При этом первая из этих двух полос соответствует ионам Co(II) в тетраэдрическом окружении, что подтверждает их нахождение именно в решетке молекулярного сита, а не вне ее, где кобальт имеет скорее октаэдрическую координацию.

Для восстановления каркасных катионов Co(III) в Co(II) молекулярным водородом, как отмечено выше, требуется температура около 450°C, в то время как метиловый спирт и NO восстанавливают трехвалентный кобальт уже при комнатной температуре. Следовательно, окислительная способность Co(III) в CoAPO весьма велика, и можно ожидать, что кобальт-алюмофосфаты будут реализовывать перенос одного электрона (одноэлектронное окисление) от органических молекул, превращая их в катион-радикальные частицы, которые можно наблюдать методом ЭПР.

Несмотря на то что факт восстановления CoAPO метанолом при комнатной температуре не вызывает сомнений, зарегистрировать методом ЭПР сигналы исходного катион-радикала не удастся из-за быстрого перехода катион-радикалов в свободные радикалы, рекомбинирующие в нейтральные частицы. Поэтому надежнее исследовать окислительные свойства CoAPO методом ЭПР, используя циклопентен в качестве молекулы-зонда. Действительно, при попадании этого зонда на окисленную поверхность CoAPO четко фиксируется сигнал ЭПР, отнесенный к катион-радикалам, то есть продуктам одноэлектронного окисления молекулы.

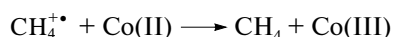
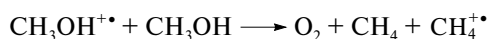
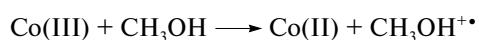
Не менее интересные данные получены при исследовании этим же методом воздействия паров воды на кобальт-алюмофосфат CoAPO. После напуска паров воды на окисленную форму CoAPO в спектрах ЭПР был зарегистрирован интенсивный сигнал, который с уверенностью можно отнести к сигналу супероксидного анион-радикала O_2^- . Появление такого же сигнала анион-радикала отмечается и при напуске молекулярного кислорода на образец CoAPO, но восстановленный в водороде, то есть когда в составе молекулярного сита имеются решеточные атомы Co(II). Такой неожиданный результат легко объяснить, если полагать, что при контакте окисленного образца CoAPO с водой

происходит восстановление решеточного кобальта в двухвалентное состояние:



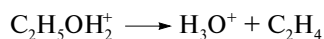
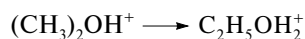
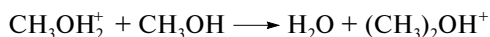
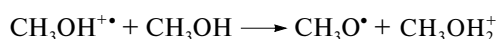
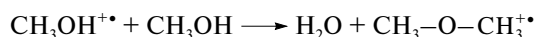
Образующийся по этой реакции молекулярный кислород, взаимодействуя с одновременно возникающими восстановительными центрами – атомами Co(II), дает супероксидные анион-радикалы.

Поскольку после напуска метанола на окисленную форму CoAPO образец изменял свой цвет с зеленого на голубой, характерный для восстановленной формы, а в спектрах ЭПР регистрировали сигнал парамагнитных частиц, что указывало на процесс восстановления Co(III), то можно было полагать протекание реакции метанола с CoAPO по аналогичной схеме:

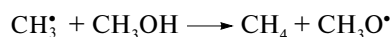
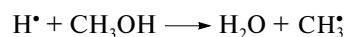
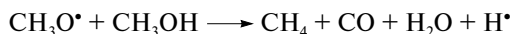


Необходимо подчеркнуть, что алюмофосфаты, не содержащие в своем составе атомов Co(III), обладают только дегидратирующей способностью, то есть превращают метанол только в диметиловый эфир и воду, в то же время на кобальт-алюмофосфатах CoAPO в тех же условиях в продуктах обнаруживаются и углеводороды (метан, этилен, этан, пропан и пропилен, бутаны и бутены, ароматические углеводороды).

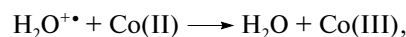
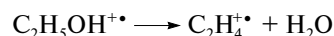
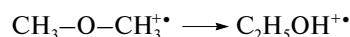
Поскольку данные ЭПР, несомненно, указывают на возможность одноэлектронного окисления метанола, то эту реакцию можно рассматривать как первичный акт всего процесса каталитического превращения метанола:



Образующиеся в результате второй из этих реакций свободные радикалы могут приводить к цепному маршруту образования метана и формальдегида:



Кроме того, исходные катион-радикалы могут претерпевать следующие превращения:



которые в конечном итоге и приводят к наблюдаемому экспериментально набору продуктов.

Второй приведенный пример показывает, что у молекулярных сит с регулярной структурой, которая включает решеточные атомы переходных металлов, способные к обратимым изменениям валентного состояния, кислотно-основная и окислительно-восстановительная функции оказываются в значительной мере скоррелированными в результате таких переходов. Это обстоятельство открывает новые возможности для направленного регулирования этих двух функций и тем самым рациональные пути для управления ходом каталитического процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кубасов А.А. Цеолиты – кипящие камни // Соросовский Образовательный Журнал. 1998. № 7. С. 70–76.
2. Нефедов Б.К., Радченко Е.Д., Алиев Р.Р. Катализаторы процессов углубленной переработки нефти. М.: Химия, 1992. 265 с.
3. Миначев Х.М., Харламов В.В. Окислительно-восстановительный катализ на цеолитах. М.: Наука, 1990. 148 с.
4. Ованесян Н.С., Соболев В.И., Дубков К.А. и др. // Изв. Акад. наук. Сер. хим. 1996. Т. 6, № 5. С. 1583–1584.
5. Kraushaar-Czarnetzki B., Hoogervorst W.G.M., Andrea R.R. et al. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1991. Vol. 87, № 6. P. 891–896.

Рецензент статьи Г.В. Лисичкин

* * *

Марина Викторовна Вишнецкая, доктор химических наук, профессор. Область научных интересов – цеолитный катализ, каталитические превращения углеводородов. Автор 50 статей в научных изданиях.

Борис Васильевич Романовский, доктор химических наук, профессор. Область научных интересов – гетерогенный катализ, металлокомплексный катализ, кинетика каталитических реакций. Автор около 350 научных работ.