

金属卟啉的热稳定性及热分解动力学研究

徐 海* 于道永 王宗贤 阙国和

(石油大学化学化工学院 东营 257061)

摘 要 用热重分析法,研究了 Ni-OEP, Ni-TPP, VO-OEP 以及 VO-TPP (OEP: 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-二乙基卟啉; TPP: 5, 10, 15, 20-二乙基卟啉; 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-四乙基卟啉) 4 种金属卟啉的热稳定性进行了研究. 结果表明, 金属卟啉的热稳定性与其卟啉配体及中心离子的性质有关, 配体的给电子能力和中心离子的吸电子能力越强, 金属卟啉的热稳定性就越高, 四种金属卟啉的热稳定性顺序为: VO-TPP $\approx$ Ni-TPP > VO-OEP > Ni-OEP. 对金属卟啉热分解反应动力学参数进行了简单计算.

关键词 金属卟啉, 热稳定性, 热重分析, 热分解动力学

中图分类号: O621.25 9.1

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2001)06-0447-03

一般认为石油中的金属卟啉是由生物体中的叶绿素(镁卟啉)演变而来的. 由叶绿素向石油卟啉演化的过程主要有两种方式, 一种是叶绿素分子中的镁直接为另一种金属所置换; 另一种是叶绿素分子失去金属镁, 生成游离绿素(二氢卟啉), 而后再与其它金属结合, 其中后一种转化是主要的方式. 石油卟啉之所以能够在漫长的地质年代中被保存下来, 成为重要的生物标志化合物, 其比较高的热稳定性是主要原因之一. 另一方面, 由于镍和钒在石油炼制过程尤其是对裂化催化剂的危害十分显著, 因此在催化裂化之前应设法脱除原料油中的金属, 而脱除金属效果在很大程度上受金属化合物热稳定性的影响. 迄今有关石油卟啉热稳定性的报道很少, 为此, 我们通过热重分析法, 考察了在 N_2 气氛下镍卟啉和钒卟啉的热稳定性. 并在此基础上计算了金属卟啉的热分解动力学参数.

1 实验部分

1.1 试 样

实验所用的镍-2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-八乙基卟啉 (Ni-OEP), 氧钒-2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-八乙基卟啉 (VO-OEP), 镍-5, 10, 15, 20-四苯基卟啉 (Ni-TPP) 及氧钒-5, 10, 15, 20-四苯基卟啉 (VO-TPP), 由 Sigma-Aldrich 公司提供, 皆为细粉末状固体.

1.2 实验装置及条件

WCT-2 型高温 DTA-TG-DTG 微机差热天

平, 装置的最高测量温度为 1400°C , 采用上皿吊带式天平, 坩埚为圆柱形, 最大容量 0.06 mL. 试样用量均为 2.50 mg, 升温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 流动 N_2 气从上下进, 中间出, 流速 30 mL/min.

2 结果与讨论

2.1 金属卟啉的热稳定性

图 1 为四种金属卟啉的 TG 曲线, 表 1 给出这些卟啉的失重起始温度 T_i , 终止温度 T_f 以及质量损失 Δm . 不难看出, 金属卟啉具有比较高的热稳定性, 但不同类型金属卟啉的热稳定性不同, 在 N_2 气氛中, 四种金属卟啉热稳定性次序为: VO-TPP $\approx$ Ni-TPP > VO-OEP > Ni-OEP.

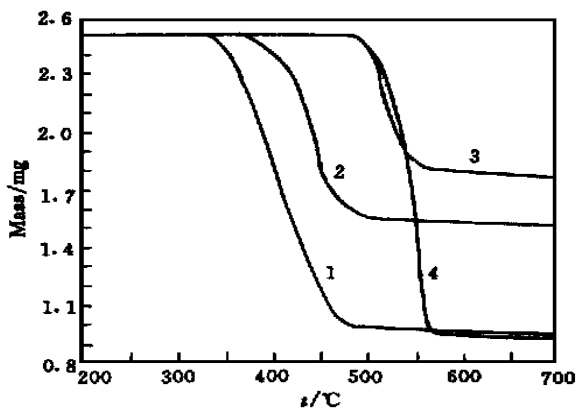


图 1 金属卟啉的 TG 曲线

Fig. 1 TG curves of metalloporphyrins

1. Ni-OEP; 2. VO-OEP; 3. Ni-TPP; 4. VO-TPP

金属卟啉系大环配合物, 具有比较高的热稳定性, 金属卟啉的稳定性与卟啉配体及中心离子

的性质有关. 在 M-TPP 中, 卟啉环上 4 个取代苯基的 π 体系与大环的 π 体系共轭, 使整个体系的能量降低, 分子稳定; 而在 M-OEP 中, 卟啉环上 8 个取代乙基只能提供 σ 电子与大环的 π 电子产生 $\sigma-\pi$ 超共轭效应. 虽然苯基和乙基都表现为供电子基团, 但前者的供电子能力大于后者, 并且位于卟啉环第 3 配位壳层 5 10 15 20 位碳原子上, 而乙基则位于卟啉环第 4 配位壳层 2 3 7 8 13 14 17 18 位碳原子上^[1,2]. 前者与中心离子的距离比后者要近, TPP 对中心离子的供电子能力要明显强于 OEP. 因此, 同一中心离子与 TPP 形成的配合物的热稳定性要高于与 OEP 的.

卟啉环在形成金属卟啉后稳定性更高^[3]. Ware 等^[4]认为中心金属离子性质对金属卟啉的稳定性有重要作用. 比较 VO^{2+} 和 Ni^{2+} 离子, 前者由于存在氧原子, 接受电子的能力强于后者. 因此, VO-OEP 的热稳定性比 Ni-OEP 的高. 但在 Ni-TPP 和 VO-TPP 中, 由于 TPP 配体的供电子能力比较强, 中心离子接收电子能力的差别对整个配合物的稳定性的影响已不重要, 因此, Ni-TPP 和 VO-TPP 的热稳定性都比较高.

表 1 金属卟啉的 TG 参数

Tab. 1 TG parameters of metalloporphyrins			
Sample	Onset decomposition temp. / $^{\circ}\text{C}$	Final decomposition temp. / $^{\circ}\text{C}$	Mass loss /mg
Ni-OEP	331	480	1.51
VO-OEP	367	496	0.89
Ni-TPP	479	555	0.70
VO-TPP	481	570	1.55

初卟啉 (ETIO) 和脱氧叶红初卟啉 (DPEP) 是石油中两种主要的卟啉, OEP 与 ETIO DPEP 的结构相差不大, 性质类似, 因此可以用 Ni-OEP 和 VO-OEP 的热重数据来近似描述石油卟啉的热稳定性. 从 Ni-OEP 及 VO-OEP 的 TG 曲线可以看出, 石油卟啉在中温下 ($\sim 300^{\circ}\text{C}$) 可以稳定存在, 而在较高温度下才会分解. 因此, 若试图仅通过热处理的方法脱除石油卟啉所配合的金属, 必须提高热处理温度.

石油中的金属化合物通常被分为金属卟啉和金属非卟啉两类. 由于金属卟啉在紫外-可见区具有特征吸收峰, 因而通过紫外-可见吸收光谱可以确定石油中卟啉金属的含量. 但由于大多数原油中镍或钒的含量超过由该法测出的卟啉镍或钒的含量, 因而推断部分金属是以非卟啉的形式存

在的. 实际上, 被归为金属非卟啉的这部分金属化合物^[2,5,6], 可能是由金属卟啉与石油沥青质两者 π 系统之间的电荷转移作用形成的一种在紫外-可见区不具有特征吸收的约束金属卟啉. 因此, 尽管在石油中没有发现 Ni-TPP 或 VO-TPP, 但它们常被作为石油沥青质中高芳香度受约束卟啉的代表^[4]. 由 TG 曲线可见, Ni-TPP 和 VO-TPP 的热稳定性明显高于 Ni-OEP 和 VO-OEP, 这与沥青质中的金属化合物较为稳定, 相对于石油胶质中的金属难于脱除是一致的^[7,8].

2.2 金属卟啉热分解动力学参数计算

金属卟啉失重过程中的热分解反应可表示为: $\text{A}(\text{固}) \rightarrow \text{B}(\text{固}) + \text{C}(\text{气})$, 这里 A 为金属卟啉, B 为反应后的固体残留物, C 为热分解生成的挥发性产物. 该反应的速率方程为:

$$\frac{dT}{dt} = k \cdot f(T) \tag{1}$$

式中 T 是反应过程中的失重率, 可由 TG 曲线数据按 $T = (w_0 - w) / (w_0 - w_{\infty})$ 算出; t 为升温时间; k 是反应速率常数, 根据 Arrhenius 公式 $k = A \cdot e^{-E/RT}$; f(T) 是由反应机理确定的函数, 对于简单 n 级反应, $f(T) = (1 - T)^n$. 代入 (1) 式则有:

$$\frac{dT}{dt} = A \cdot e^{-E/RT} (1 - T)^n \tag{2}$$

当升温速率 $H(^{\circ}\text{C} / \text{min})$ 恒定时, 式 (2) 变为温度 T 的函数:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{A}{H} \cdot e^{-E/RT} (1 - T)^n \tag{3}$$

对式 (3) 整理, 并分别对 T 和 T 积分得:

$$\int_0^T \frac{dT}{(1 - T)^n} = \frac{A}{H} \int_0^T e^{-E/RT} dT \tag{4}$$

设 $x = E/RT$, 则式 (4) 右边积分为:

$$\frac{A}{H} \int_0^T e^{-E/RT} dT = \frac{AE}{HR} \cdot P(x) \tag{5}$$

其中函数 P(x) 可以展开成:

$$P(x) = \frac{e^{-x}}{x^2} \left(1 - \frac{2}{x} + \frac{3}{x^2} - \frac{4}{x^3} + \cdots \right) \tag{6}$$

对 P(x) 展开后取前两项近似值, 则:

$$\int_0^T \frac{dT}{(1 - T)^n} = \frac{ART^2}{HE} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) e^{-E/RT} \tag{7}$$

将上式两边取对数^[9], 得:

$$\begin{aligned} \log \left[\frac{-\ln(1 - T)}{T^2} \right] = \\ \log \left[\frac{AR}{HE} \left[1 - \frac{2RT}{E} \right] \right] - \frac{E}{2.3RT} \quad (\text{对 } n = 1) \\ \log \left[\frac{1 - (1 - T)^{1-n}}{T^2(1 - n)} \right] = \end{aligned} \tag{8}$$

$$\log \left[\frac{AR}{HE} \left[1 - \frac{2RT}{E} \right] \right] - \frac{E}{2.3RT} \quad (9)$$

(对 $n \neq 1$ 的所有 n 值)

式中的 $(1- 2RT/E)$ 近似于 1, R 和 H 已知, 只要测得不同 T 下的 T 值, 设定正确的 n 值, 作 $\log \{ [1- (1- T)^{1-n}]/T^2 (1-n) \} \sim 1/T$ 或 $\log \{ [-\ln (1- T)]/T^2 \} \sim 1/T$ 图, 就可得到一直线, 其斜率为 $- E/2.3R$, 由此可以得到反应的活化能 E , 由直线的截距可求出指前因子 A . 对于一确定的反应温度 T , 可计算出反应速率常数 k .

从 TG 曲线上读出不同温度 (T_1 , T_2 , T_3

……)下样品的剩余量 (m_1 , m_2 , m_3 ……), 计算出相应的失重率 (T_1 , T_2 , T_3 ……), 通过公式 (8), (9), 运用编制的计算机程序对以上数据点进行线性回归, 求得正确的反应级数 n . 四种金属卟啉的回归方程、反应级数 n 以及由此计算的活化能 E 列于表 2. 结果表明, 在相同热重条件下, 不同金属卟啉热分解反应级数、表观活化能及指前因子相差较大, M-TPP 热反应的活化能明显高于 M-OEP 的, 4 种金属卟啉的热分解反应级数从大到小顺序为: Ni-TPP > VO-OEP > Ni-OEP > VO-TPP, 与它们失重大小顺序一致.

表 2 金属卟啉热分解动力学参数

Tab. 2 Thermal decomposition kinetics parameters of metalloporphyrins				
Sample	Regression equation	n	$E/(kJ^{\circ} \text{ mol}^{-1})$	A/s^{-1}
Ni-OEP	$y= 7.9317x- 5.9057$	1.46	151.67	2.45×10^6
VO-OEP	$y= 13.454x- 13.23$	1.75	257.27	8.76×10^{13}
Ni-TPP	$y= 29.702x- 31.716$	2.05	567.97	5.92×10^{32}
VO-TPP	$y= 17.221x- 15.135$	0.74	329.30	9.0×10^{15}

参 考 文 献

1

WANG Qi-Wu(王其武), LIU Wen-Han(刘文汉). X-ray Absorption Fine Structure and Its Application (X 射线吸收精细结构及其应用). Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 1994

2

Goulon J, Retournard A, Friant P, et al. *J Chem Soc, Dalton Trans*, 1984: 1095

3

Hung C W, Wei J. *Ind Eng Chem Process Des Dev*, 1980, **19**: 250

4

Ware R A, Wei J. *J Catal*, 1985, **93**: 100

5

Berthe C, Muller J F, Cagniant P, et al. *Collect*

6

Antonio M R, Hodges M G, Joyner R W, et al. *Preprints, Div Petrol Chem, ACS*, 1986, **31**: 635

7

Silbernagel B G, Riley K L. In: Delmon B, Froment G F Eds. *Catalyst Deactivation*. Amsterdam: Elsevier, 1980: 313

8

Dolbear G E, Tang A, Moorehead E L. *Fuel*, 1987, **66**: 267

9

LI Yu-Zeng(李余增). *Thermal Analysis(热分析)*. Beijing(北京): Tsinghua University Press(清华大学出版社), 1987: 75

Colloq Semin (Inst Fr Pet), 1984, **40**: 164

Thermal Stability and Decomposition Kinetics of Some Metalloporphyrins

XU Hai^{*}, YU Dao-Yong, WANG Zong-Xian, Que Guo-He
(College of Chemistry and Chemical Engineering, University of Petroleum, Dongying 257061)

Abstract The thermal stability and thermal decomposition kinetics of four metalloporphyrins Ni-OEP, VO-OEP, Ni-TPP, VO-TPP (OEP: 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-octaethyl-21H, 23H-porphine; TPP: 5, 10, 15, 20-tetraphenyl-21H, 23H-porphine) have been investigated. The thermal stability order of the four metalloporphyrins in N₂ is found to be: VO-TPP ≈ Ni-TPP > VO-OEP > Ni-OEP. The thermal decomposition kinetics parameters of metalloporphyrins are evaluated.

Keywords metalloporphyrins, thermal stability, thermogravimetric analysis, kinetics