и паров на однородных поверхностях. -М.: Химия, 1975.
18. *Толмачев А. М., Трубников И. Б.* // Докл. АН СССР. -1982. -264, № 1. -С. 116—118.
19. *Дубинин М.М . Бакаев В. А., Кадлец О.* // Там же. -1977. -205, № 3. -С. 628—631.

Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины, Киев

Поступила 01.12.98

УДК 541.124

Л. П. Олексенко, В. К. Яцимирський, О. Ю. Болдирєва, Д. Ю. Ляшенко

КАТАЛІЗ ЗАКРІПЛЕНИМИ КОМПЛЕКСАМИ ПЛАТИНИ РЕАКЦІЇ ОКИСЛЕННЯ ВОДНЮ

Виявлено високу каталітичну активність іммобілізованих на поверхні кремнезему ацетилацетонатних комплексів платини з різним вмістом металу в реакції окислення водню при температурах, близьких до кімнатних. Одержані металокомплексні каталізатори мають максимальну активність у газових сумішах з надлишком кисню при співвідношенні $O_2:H_2 > 20$. Встановлено експериментальні факти, які свідчать про те, що перебіг реакції на металокомплексних каталізаторах відбувається за гетерогенно-гомогенним механізмом.

Іммобілізація металокомплексних сполук на поверхні різноманітних носіїв дає можливість одержувати каталізатори нового типу для багатьох каталітичних реакцій. Синтез таких каталізаторів дозволяє широко варіювати вміст металу на поверхні — від ізольованих іонів до кластерів.

Газофазні реакції окислення в присутності металокомплексних сполук завдяки наявності металу в них у вигляді іонів можуть обумовлюватися як поперемінними окисно-відновними процесами, так і радикально-ланцюговими. Тому металокомплексні каталізатори є цікавими об'єктами для з'ясування механізму гетерогенних каталітичних реакцій, а також для вивчення внесків різних стадій, що відбуваються на поверхні, в загальну схему перебігу каталітичної реакції.

Останнім часом дослідження закріплених комплексних сполук проводиться, в основному, для рідиннофазних каталітичних реакцій [1—3], а газофазні реакції окислення вивчені мало. Найбільш активними серед гомогенних металокомплексних каталізаторів реакцій окислення є β-дикетонати металів змінної валентності [4—6]. Платинові метали, в свою чергу, теж є високоактивними каталізаторами багатьох газофазних реакцій.

Тому можна було чекати, що гетерогенізовані ацетилацетонатні комплекси платини будуть активними каталізаторами реакцій окислення в газовій фазі, зокрема, в реакції окислення водню молекулярним киснем як модельної реакції для вивчення впливу будови активного центру на каталітичну активність.

Дійсно, раніше [7] нами було показано, що іммобілізований на поверхні кремнезему (силохром "С-120") ацетилацетонат платини з малим вмістом металу (0.024 % Pt) має більш високу каталітичну активність в реакції окислення водню, ніж нанесений на цей носій з таким же вмістом металу платиновий каталізатор, який готувався методом просочування. При температурах, близьких до кімнатних, на металокомплексному каталізаторі спостерігається повне окислення водню, в той час як на нанесеному каталізаторі водень окислюється повністю при температурі 335 °С. Було встановлено, що каталізатор може знаходитися в двох станах — низькоактивному і високоактивному, причому високоактивний стан зберігається досить довго — протягом 5—7 днів, тобто, каталізатор проявляє ефект "пам'яті поверхні" до раніше проведеної реакції.

Було цікаво встановити вплив кількості металу в іммобілізованих ацетилацетонатних комплексах на їх каталітичну активність, а також дослідити гетерогенізовані сполуки платини в газових сумішах з різним співвідношенням водню та кисню.

Гетерогенізацію ацетилацетонатів платини проводили на поверхні кремнезему методом хімічної зборки. Закріплені ацетилацетонатні комплекси платини одержували при взаємодії кремнезему, що містить хімічно закріплені ацетилацетонні групи, з розчином платинохлористоводневої кислоти H_2PtCl_6 різної концентрації. Кількість платини в одержаних комплексах визначали атомно-абсорбційним методом по різниці їх концентрацій у розчинах до і після реакції комплексоутворення. Вміст платини в гетерогенізованих металокомплексах склав 0.024, 0.064 і 0.64 % Pt.

Каталітичну реакцію окислення водню молекулярним киснем на одержаних іммобілізованих ацетилацетонатах платини вивчали в проточних умовах з хроматографічним контролем складу реакційної суміші. Розділення газів (O_2, H_2) здійснювали на колонці, яка заповнена активованим вугіллям СКТ з нанесеним на нього $NiSO_4$ (довжина колонки l=3 м, швидкість газу-носія v_{Ar}=40–60 мл/хв,

© Л. П. Олексенко, В. К. Яцимирський, О. Ю. Болдирєва, Д. Ю. Ляшенко, 2000

струм детектору $I = 50—65$ мА). Каталітичну активність досліджували при атмосферному тиску в інтервалі температур 0—110 °С при різних складах початкової реакційної суміші (1.5—38.5 % (об.) O_2, 1.75—24.5 % (об.) H_2 і 58.5—93.5 % (об.) Ar). Витрата газу складала 0.05—0.1 л/хв.

Для досліджень брали 0.25 г каталізатору. Насипний об'єм каталізатору дорівнював 1 $см^3$. Каталізатор використовували у вигляді частинок розміром 0.25—0.5 мм, реакцію проводили без попередньої температурної обробки каталізатору. Співставлення активності каталізатору в газових сумішах різного складу проводили при температурах, що відповідають повному перетворенню водню.

Для вивчення впливу кількості металу в одержаних сполуках нами були проведені дослідження каталітичної активності закріплених на поверхні силохрому ацетилацетонатних комплексів, що містять 0.024, 0.064 і 0.64 % Pt. Залежності ступеня перетворення водню (або кисню) від температури для досліджуваних комплексів у газових сумішах з різним вмістом компонентів наведені на рис. 1, *а—в*.

Як видно з даних, наведених на рис. 1, *а*, збільшення вмісту платини в каталізаторі при дослідженні реакції окислення водню в суміші з 44-кратним надлишком кисню призводить до значного збільшення каталітичної активності — температури 100 %-го перетворення для комплексів з 0.024, 0.064 і 0.64 % Pt дорівнюють відповідно 80, 60 і 20 °С. Слід відзначити, що комплекси з 0.064 і 0.64 % Pt проявляють дуже високу каталітичну активність вже при 0 °С. Ступінь перетворення для них при цій температурі складає 72 і 96 %, відповідно. При подачі газової суміші, що збагачена киснем, на досліджувані каталізатори з 0.064 і 0.64 % Pt через 5—10 хв при кімнатній температурі спостерігається розігрівання каталізатора до 30 °С, що пов'язано з високою екзотермічністю даної реакції. Відмічене також розігрівання газової суміші, яка йде назустріч каталізатору, на відстані 2.5—3 см від його поверхні. В той же час за шаром каталізатора розігрівання газової суміші не виявлено. Ці факти свідчать про перебіг даної реакції в гетерогенно-гомогенному режимі [8].

Відомо [9], що на перебіг реакції за гетерогенно-гомогенним механізмом впливає зменшення вільного об'єму реакції. Тому для перевірки припущення про гетерогенно-гомогенну реакцію у випадку іммобілізованих ацетилацетонатних комплексів платини було проведено каталітичну реакцію окиснення водню у суміші, що збагачена O_2 для 0.64 % Pt з використанням скляної насадки, обробленої розчином NaCl, що сприяє обриву ланцюгів радикально-ланцюгової реакції. Як видно з рис. 1, *а* при застосуванні насадки спостерігається підвищення температури запалювання процесу, тобто, відбувається гальмування процесу зародження активних центрів, а саме атомів та радикалів гетерогенно-гомогенної реакції. Тому ця реакція починається при більш високих температурах.

Дослідження каталітичної активності гетерогенізованих ацетилцетонатів платини в стехіо-метричній газовій суміші $H_2:O_2 = 2:1$ показало, що для всіх каталізаторів швидкість реакції нижча в стехіометричній суміші, ніж у суміші з надлишком кисню (рис. 1, *а, б*).

Каталітична активність досліджуваних закріплених металокомплексів у реакційній газовій суміші, що містить незначний ($H_2/O_2 = 1.7$) надлишок водню, значно нижча для всіх комплексів порівняно з іншими сумішами (рис. 1, *в*). Максимальну активність у цій суміші має комплекс з 0.64 % Pt — при 30 °С ступінь перетворення H_2 складає 90 %.

Як видно з наведених на рис. 1 даних, найбільш активним у всіх газових сумішах при різних співвідношеннях компонентів ($H_2:O_2$) є комплекс, що містить 0.64 % Pt.

На рис. 2 *а, б* показаний вплив вмісту H_2 і O_2 у газових сумішах на каталітичну активність у ре-

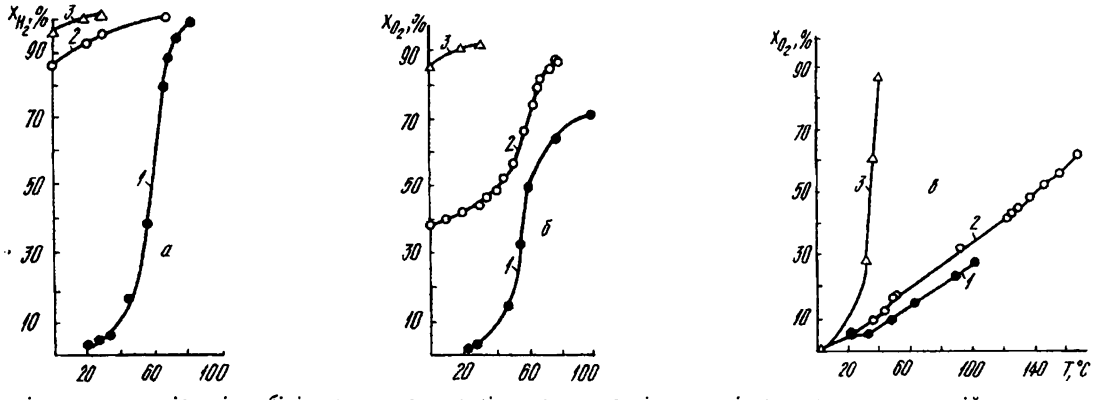

Рис. 1. Каталітична активність іммобілізованих комплексів платини з різним вмістом металу в реакційних газових сумішах різного складу: *а* — 1.75 % H_2 + 38.5 % O_2; *б* — 18 % H_2 + 9 % O_2; *в* — 5 % H_2 + 1.5 % O_2. Вміст металу в ацетилацетонатному комплексі: *1* — 0.024; *2* — 0.064; *3* — 0.64 %, *4* — зразок з 0.064 % Pt + насадка з NaCl.

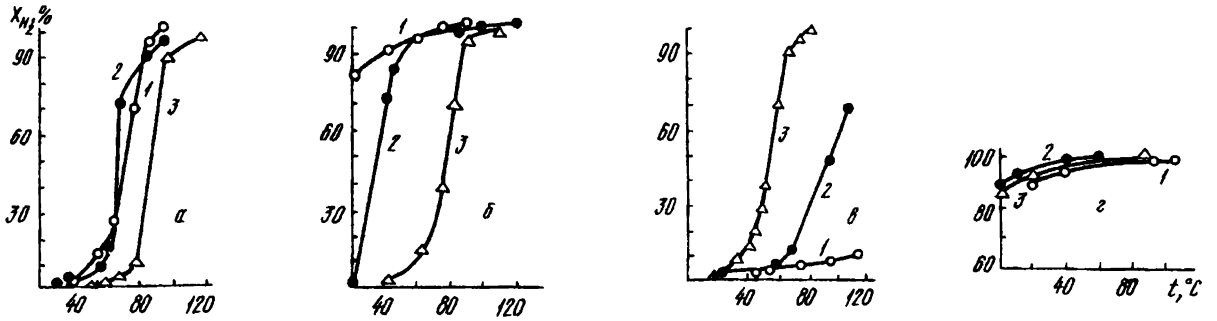

Рис. 2. Вплив вмісту компонентів газової суміші на каталітичну активність іммобілізованих комплексів платини з різним вмістом металу. *а,б* — Вміст водню: *1* — 1.5, *2* — 3, *3* — 5 % при 38.5 % O_2; *в, г* — вміст кисню: *1* — 10, *2* — 19, *3* — 38.5 % при 1.5 % H_2. Вміст металу в ацетилацетонатному комплексі: *а,в* — 0.024 %, *б,г* — 0.64 %.

акції окислення водню комплексів з 0.024 і 0.064 % Pt. З рис. 2, *а* видно, що зміна вмісту водню від 1.5 до 3 % суттєво не впливає на швидкість реакції (криві *1*, *2*). Підвищення концентрації H_2 до 5 % приводить до зсуву залежності швидкості реакції в область більш високих температур (крива *3*) для ацетилацетонатного комплексу з 0.24 % платини. Аналогічне збільшення водню (від 1.5 до 3 %) для каталізатору з 0.064 % Pt приводить до зменшення швидкості реакції в інтервалі температур 0—40 °С. При вмісті 5 % водню в суміші швидкість реакції досягає високих значень при температурах вище 65 °С.

Збільшення вмісту водню в реакційній суміші при проведенні реакції з комплексом, що містить 0.64 % платини, не впливає на швидкість реакції — для всіх реакційних сумішей ступінь перетворення однаково висока і складає 98—100 % при 0 °С.

Дослідження впливу зміни кількості кисню в газовій суміші на каталітичну активність показало, що збільшення концентрації кисню від 10 до 38.5 % при сталому вмісті водню (1.5 %) приводить до збільшення каталітичної активності комплексу з 0.024 % платини (рис. 2, *в*). Так, в газовій суміші, що містить 1.5 % H_2 і 10 % O_2, максимальний ступінь перетворення при 100 °С складає 8 %, в той час як при підвищенні концентрації кисню до 19 і 38.5 % повне перетворення фіксується при 80 °С. Аналогічне збільшення вмісту кисню в реакційній газовій суміші практично не впливає на температурні залежності ступеня перетворення і для комплексу з 0.064 % Pt (рис. 2, *г*).

Таким чином, для іммобілізованих на поверхні кремнезему ацетилацетонатних комплексів платини з різним вмістом металу виявлена висока каталітична активність в реакції окислення водню при температурах, близьких до кімнатних. Дослідження одержаних металокомплексних каталізаторів у газових сумішах різного складу показало, що максимальну активність вони мають у газових сумішах з надлишком кисню при співвідношенні $O_2:H_2>20$. Встановлені експериментальні факти, які свідчать, що перебіг реакції на металокомплексних каталізаторах відбувається по гетерогенно-гомогенному механізму.

РЕЗЮМЕ. Для иммобилизованных на поверхности кремнезема ацетилацетонатных комплексов платины с различным содержанием металла обнаружена высокая каталитическая активность в реакции окисления водорода при температурах, близких к комнатным. Полученные металлокомплексные катализаторы максимальную активность имеют в газовых смесях с избытком кислорода при соотношении $O_2:H_2>20$. Обнаружены экспериментальные факты, которые свидетельствуют о том, что протекание реакции на металлокомплексных катализаторах происходит по гетерогеннно-гомогенному механизму.

SUMMARY. High catalytic activities in reaction of oxidation of hydrogen for acetylacetone complexes of platinum immobilized on the silica surface of SiO_2 with various content of metal have been obtained at room temperature. The synthezied metalcomplex catalysts have maximum activity in the gas mixtures with excess of O_2 at proportion $O_2:H_2>20$. The experimental facts which indicate that proceeding of the reaction on metalcomplex catalists arise by heterogenoeus-homogeneous mechanism have been obtained.

1. *Хартли Ф.* Закрепленные металлокомплексы. Новое поколение катализаторов.- М.: Мир, 1989.
2. *Эмануель Н. М., Денисов Е. Т., Майзус З. К.* Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. -М.: Наука, 1965.
3. *Тертых В. А, Белякова Л. А., Колотуша Т. П.* // Адсорбция и адсорбенты. -1983. -Вып. 11. -С. 18—22.
4. *Бухтияров В. К., Крисс Е. Е., Крюков А. И. и др.* // Тез. докл. XIV Всесоюз. Чугаев. совещ. по химии комплекс. соединений. -Иваново: Химия, 1981. -Ч. 2.
5. *Сирота Т. В., Касаткина О. Т., Гагарина А. Б.* // Докл. АН СССР. -1980. -252. -С. 659—662.
6. *Trangaraj T, Vancheesan S., Rajaram J., Kuriacose J. C.* // Indian J. Chem. Soc. -1974. -№ 9. -P. 342—343.
7. *Олексенко Л. П., Белякова Л. А., Яцимирский В. К. и др.* // Теорет. и эксперим. химия. -1998. -34, № 3. -С. 170—175.
8. *Гороховатский Я. Б., Корнienко Т. П., Шаля В. В.* Гетерогенно-гомогенные реакции. -К.: Техника, 1972.
9. *Кондратьев В. Н.* Кинетика химических газовых реакций. -М.: Изд-во АН СССР, 1958.

Київський університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 02.07.98