

**Київський національний університет
імені Тараса Шевченка**

**МОДИФІКОВАНІ НЕОРГАНІЧНІ ТА ВУГЛЕЦЕВІ
НОСІЇ У ГЕТЕРОГЕННОМУ КАТАЛІЗІ**

Болдирєва О.Ю., Діюк В.Є., Лісняк В.В.

Навчальний посібник для студентів хімічного факультету

Київ 2012

Модифіковані неорганічні та вуглецеві носії у гетерогенному каталізі. Навчальний посібник для студентів хімічного факультету / Упорядн. О.Ю.Болдирєва, В.Є.Діюк, В.В.Лісняк, Київ, 2012, 105 с.

Рецензент О.В. Іщенко, д.х.н., професор

Затверджено вченою радою хімічного факультету
(протокол №8 від 11 квітня 2012 року)

ЗМІСТ

Вступ	5
1. Гетерогенізовані комплекси перехідних металів	6
1.1. Закріплені на поверхні металокомплексні каталізатори	6
1.2. Закріплення металокомплексів на поверхні носія	10
1.2.1. Закріплення комплексів взаємодією з лігандами, що зв'язані вуглецевим ланцюгом з поверхнею носія.	11
1.2.2. Закріплення комплексів взаємодією з іонами кисню носія	11
1.3. Закріплення комплексів через утворення зв'язку метал-метал	12
1.4. Механізм каталітичної дії комплексів перехідних металів	13
1.5. Зв'язок між механізмом реакцій на гомогенних та гетерогенних комплексних каталізаторах.	17
1.6. Типи закріплених на поверхні металокомплексів	18
1.7. Застосування в каталізі гетерогенізованих металокомплексних сполук	21
1.7.1. Закріплені металокомплекси у вихідному стані та їх каталітична активність	21
1.7.2. Каталізатори, отримані відновленням нанесених комплексів	23
1.7.3. Каталізатори, отримані окисненням нанесених комплексів	25
2. Каталітичне окиснення водню	27
3. Каталітичне окиснення монооксиду вуглецю	31
4. Одержання гетерогенізованих металокомплексів платини	33
5. Фізико-хімічні методи дослідження металокомплексних каталізаторів	34
5.1. Хімічний аналіз вуглецевих носіїв	34
5.2. Визначення питомої поверхні методом теплової десорбції аргону	35
5.3. Термогравіметричний аналіз	36
5.4. Термопрограмована десорбція з ІЧ-спектрометричною реєстрацією продуктів (ТПДІЧ)	37
5.5. Титрування методом Бьома	39
5.6. Рентгенівська-фотоелектронна спектроскопія	40
5.7. Фур'є ІЧ спектроскопія	41
6. Дослідження каталітичної активності і кінетики реакцій окиснення водню та монооксиду вуглецю	42
Вивчення каталітичної активності та кінетичних закономірностей	
6.1. реакції окиснення водню на гетерогенізованих комплексів платини з ацетилацетоном	45
Вивчення каталітичної активності та кінетичних закономірностей	
6.2. реакції окиснення монооксиду вуглецю на гетерогенізованих комплексах платини з ацетилацетоном	49
Робота № 1 Дослідження каталітичної активності та кінетичних закономірностей реакції окиснення водню на гетерогенізованому комплексі	53

	Робота № 2 Дослідження каталітичної активності та кінетичних закономірностей реакції окиснення монооксиду вуглецю на гетерогенізованому комплексі	58
8.	Модифікування поверхні вуглецевих матеріалів	62
8.1.	Особливості структури активованого вугілля	62
8.2.	Окиснення поверхні активованого вугілля та властивості поверхневих кисневмісних груп	63
8.3.	Модифікування активованого вугілля гетероатомами хлору, азоту та сірки	66
8.4.	Модифікування поверхні активованого вугілля органічними групами	71
9.	Каталітичні властивості вуглецевих матеріалів	73
9.1.	Застосування вуглецевих матеріалів в окисно-відновному каталізі	74
9.2.	Каталітичні властивості активованого вугілля у кислотно-основних реакціях	77
10.	Каталітичні властивості модифікованого АВ в реакції дегідратації ізопропілового спирту	80
11.	Розкладання пероксиду водню в присутності різнометалічних комплексних сполук $[\text{Cu}(\text{L}^1/\text{L}^2)][\text{MCl}_4]$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Mn}$), нанесених на поверхню активованого вугілля	84
12.	Окиснення аскорбінової кислоти молекулярним киснем у присутності різнометалічних комплексних сполук $[\text{Cu}(\text{L}^1/\text{L}^2)][\text{MCl}_4]$, нанесених на поверхню активованого вугілля	87
13.	Робота № 3. Дослідження каталітичної активності активованого вугілля з нанесеними кислотними групами в реакції дегідратації ізопропілового спирту	90
	Робота № 4. Дослідження каталітичної активності систем на основі АВ в реакції розкладання пероксиду водню	97
	Робота № 5. Дослідження каталітичної активності систем на основі АВ в реакції окиснення аскорбінової кислоти	100
	Література	104

ВСТУП

Одержання високоактивних гетерогенно-каталітичних систем залежить від ряду факторів, найбільш вагомими серед яких є природа та стан активного компоненту і властивості поверхні носія. Часто стан поверхні носія є визначальним фактором при формуванні каталізаторів з необхідними хімічними, фазовими, розмірними властивостями.

В посібнику представлені результати досліджень, що проводилися на кафедрі Фізичної хімії на протязі останніх 5-ти років, в області модифікування носіїв та створення на їх основі ефективних гетерогенних каталізаторів. Розглянуто два основні класи носіїв на основі вуглецевих та SiO_2 -матеріалів. Значна увага приділяється загальним закономірностям модифікування поверхні носія комплексними сполуками, каталітичним властивостям та кінетиці реакцій окиснення на гетерогенізованій поверхні. Показано зв'язок між хімічною природою прекурсорів та адсорбційно-каталітичними властивостями одержаних матеріалів в процесах окисно-відновного та кислотно-основного каталізу.

Наведено найбільш розповсюджені варіанти механізмів, які описують гетерогенно-каталітичні процеси в залежності від природи реагентів, каталізатора, концентрацій та температури. Обговорено причини зміни механізму реакцій при зміні експериментальних умов.

1. ГЕТЕРОГЕНІЗОВАНІ КОМПЛЕКСИ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ

Гетерогенізовані комплекси перехідних металів – особливий клас каталітичних систем, які поєднують у собі переваги гетерогенних та гомогенних каталізаторів, причому їх активність іноді значно перевищує активність гомогенних аналогів. Такі каталізатори використовуються в основному для процесів, що відбуваються в рідкій фазі, зокрема, в реакціях полімеризації, гідрогенізації, тощо.

В той же час гетерогенізовані комплекси як каталізатори газофазних реакцій окиснення досліджені мало. Вивчення закономірностей перебігу гетерогенно-каталітичних реакцій на гетерогенізованих комплексах є актуальним завданням, оскільки відкриває можливості для одержання високоактивних каталізаторів з активними центрами заданого типу та надає можливість дослідження впливу хімічної природи активних центрів поверхні на їх каталітичну активність.

Перспективними для таких досліджень є реакції окиснення водню та монооксиду вуглецю, закономірності перебігу яких можуть бути використані при вивченні більш складних реакцій окиснення.

Окиснення H_2 та CO крім теоретичного значення має широке практичне застосування. Каталітичне окиснення водню використовують в криогенній техніці для очищення інертних газів (He , Ar) від слідів водню та кисню, при розробці систем паливних елементів та сенсорних систем. Окиснення монооксиду вуглецю є однією з найважливіших реакцій екологічного каталізу.

1.1. Закріплені на поверхні металокомплексні каталізатори

Каталіз закріпленими на поверхні комплексами металів, як самостійний напрямок фізичної хімії виник внаслідок спроби вчених поєднати властивості гомогенних та гетерогенних каталізаторів. Головним недоліком гомогенних каталізаторів є складнощі, що виникають при їх відокремленні від продуктів

каталітичної реакції, що ускладнює їх використання та потребує додаткових витрат на вирішення цієї проблеми. Відокремити каталізатор від продуктів реакції можна декількома методами, наприклад, іонним обміном, або дистилюванням. Ускладнення при використанні таких металокомплексів можуть виникнути також під час регенерації каталізаторів, інколи потрібно синтезувати метало-комплексний каталізатор повторно. Серед переваг використання гомогенних каталізаторів слід зазначити їх високу активність та селективність дії.

Закріплення металокомплексів на носіях призводить до появи нових, до цього непритаманних металокомплексу, властивостей у отриманих каталізаторів. Так, носій може сприяти необхідному просторовому орієнтуванню реагентів біля активного центру каталізатора, що покращує його селективність. Закріплення металокомплексу може змінювати стереохімію ліганду та особливості координації лігандів до полівалентного металу, що також сприяє регулюванню селективності каталітичної реакції. Слід відзначити, що гетерогенізація металокомплексу на поверхні носія збільшує його термічну стабільність. Закріплення металокомплексу дозволяє у деяких випадках стабілізувати каталітично активну, але нестійку структуру комплексу. Цього можна досягти також завдяки ізоляції активних центрів, що в свою чергу перешкоджає утворенню неактивних в реакційних процесах частинок. Поверхня носія, на якій гетерогенізовано комплекс металу, захищає активні центри каталізатора від дії різноманітних каталітичних отрут.

При виборі носіїв для створення каталітичних систем керуються рядом вимог. Так, носій повинен забезпечувати нерозчинність комплексної сполуки та попереджувати перехід її в реакційне середовище; бути хімічно та термічно стійким в умовах проведення каталітичної реакції; мати по можливості енергетично та хімічно однорідну поверхню; питома поверхня носія повинна бути значною, носій повинен мати пори, розмір яких перевищує розмір молекул комплексу, бути міцним щодо сторонньої механічної дії та стійким до старіння.

Як носії для закріплення металокомплексів використовують два типи матеріалів: органічні та неорганічні. До ряду широкоживаних органічних полімерних носіїв відносяться: полістирол, поліпропілен, поліуретан, поліакрилати, полівінілхлорид, тощо. З відповідних неорганічних матеріалів використовуються такі високо дисперсні матеріали: різноманітні оксидні носії, активоване вугілля, а також шаруваті речовини (слюда, графіт, сульфід талію). Добре вивчені сполуки включення, які утворює графіт з комплексами перехідних металів. Такі сполуки проявляють каталітичну активність у реакціях гідрування, синтезу вуглеводнів з CO_2 та H_2 . Серед переваг полімерних носіїв можна перелічити такі загально притаманні властивості, як інертність поверхні, можливість змінювати пористість та площу поверхні, а також одержувати більш щільне покриття поверхні носія активними центрами, ніж на мінеральних.

Три типи полімерів використовують як носії: гелі, макропористі полімери, спучені полімери. Гелі або мікропористі полімери – це простий тип полімеру, в якому довгі пучки полімерів слабкозшиті, або хаотично переплутані. Макропористі полімери мають регулярні зшивки (сітки), які створюють велику внутрішню поверхню.

Ще один клас полімерних носіїв – вспучені “повітряні зерна”. Вони уявляють собою тверді, пористі, непрозорі матеріали. Основним недоліком полімерів є їх погана здатність до теплопереносу. Крім цього, у багатьох випадках вони мають незадовільні механічні властивості та їх неможливо використовувати в реакторах з перемішуванням, оскільки в цих умовах вони подрібнюються в порошок.

Неорганічні носії вигідно відрізняються від органічних аналогів підвищеною механічною стійкістю та термічною стабільністю у поєднанні з необхідними властивостями теплопереносу. Мінеральні носії не набухають в розчинниках, не окислюються при підвищенні температури, що виключає можливість руйнування матриці у радикально-ланцюгових реакціях. Усі ці

характеристики роблять неорганічні носії більш придатними, ніж органічні при закріпленні металокомплексних каталізаторів.

Останнім часом у більшості робіт, присвячених одержанню та дослідженню гетерогенних металокомплексних каталізаторів, як носій використовувався кремнезем. Широкого застосування набули модифіковані кремнеземи. Внаслідок хімічного модифікування поверхні SiO_2 були створені практично важливі високоспецифічні адсорбенти та селективні каталізatori. Застосування кремнезему, як носія можна пояснити такими обставинами:

1. Кремнезем має низьку каталітичну активність поверхні. Каталітичні властивості гетерогенізованих метало-комплексів на основі кремнезему повністю визначаються природою закріпленого комплексу перехідного металу.

2. Властивості кремнеземів всебічно вивчені.

3. Добре вивчені процеси хімічного модифікування кремнеземів.

Чистий кремнезем – це діоксид силіцію в усіх його формах: кристалічних, аморфних або гідратованих. Аморфний кремнезем має такі різновиди:

1. Аеросили – це безводні, аморфні частинки кремнезему, які одержують при високих температурах. Вони мають малий розмір частинок, часточки є непористими. Розвинута поверхня аеросилів (до сотень метрів на грам) обумовлена малим розміром часточок, дає їм помітну хімічну активність, тому вони сприятливі що до модифікування.

2. Аеросилогелі (силохроми) є дуже чистою та геометрично однорідною формою пористого кремнезему. Аеросилогелі одержують суспендуванням аеросилу у воді, приготуванням з суспензії гідрогелю, висушуванням останнього та наступною гідротермальною обробкою. Міцність часточок силохромів невелика, але за рахунок своєї чистоти вони зручні для різноманітних засобів модифікування.

3. Силікагелі – сухі гелі полісиліцієвої кислоти. Розмір пор та питому поверхню силікагеля можна змінювати під час одержання.

4. Аерогелі, в яких рідка фаза замінена газоподібною.

5. Пористе скло – особлива форма аморфних кремнеземів.

На поверхні немодифікованого кремнезему присутні три типи гідроксильних груп: силанольні, силандіольні та силоксанові групи. В залежності від ступеня дегідроксилювання поверхні їх співвідношення може сильно змінюватись. Гідроксильні групи можуть знаходитись не лише на поверхні, а й в об'ємі кремнеземної матриці, у цьому випадку вони називаються скелетними. Вважається, що силоксанові групи не приймають участь у процесі адсорбції. Але силоксанові зв'язки, що виникають при термічній вакуумній обробці кремнеземів, здатні реагувати з парами води та утворювати парні силаноли.

Силандіольні групи, частка яких може сягати 30 %, у процесі адсорбції малоактивні. З усіх груп на поверхні кремнезему найбільш активними є силанольні групи. Участь гідроксильних груп у процесах адсорбції енергетично не вигідна, якщо адсорбція відбувається за атомами кисню. Однак, якщо в адсорбції приймає участь лише одна гідроксогрупа, то величини енергії зв'язування молекул води не на багато відрізняються від таких даних для ізольованих силанолів. Утворення водневих зв'язків знижує реакційну здатність. Тому реакції хімічного модифікування пов'язані з адсорбцією на ізольованих силанольних групах.

Молекули води, що адсорбовані кремнеземом, знаходяться на поверхні лише таких різновидів SiO_2 , які одержують гідротермальними методами. Розрізняють хімічно- та фізично-зв'язану воду. Фізичнозв'язана вода видаляється з поверхні кремнезему вже при 298 К у вакуумі, або в умовах термообробки при 393 К. Для дрібнопористих кремнеземів процес видалення води відбувається при температурі 473 К. Десорбція хемосорбованих форм H_2O спостерігається в інтервалі 473–1073 К.

1.2. Закріплення металокомплексів на поверхні носія

Закріплення металокомплексів на поверхні неорганічного носія можна здійснити трьома основними засобами: взаємодією комплексу з поверхневими

іонами кисню носія; з лігандами, що зв'язані вуглецевим ланцюгом з поверхнею носія; закріплення через утворення гетероатомного зв'язку метал-метал.

1.2.1. Закріплення комплексів взаємодією з лігандами, що зв'язані вуглецевим ланцюгом з поверхнею носія

Для закріплення комплексів перехідних металів можуть бути використані різноманітні функціональні групи, зв'язані з поверхнею носія.

Структуру носія, модифікованого органічними сполуками, можна представити таким чином: $\text{SiO}_2 - \text{Я} - \text{Н} - \text{Ф}$, де "Я" – якор – група, що відповідає за фіксацію на поверхні прищепленої молекули; "Н" – "ніжка" – група, що забезпечує зв'язок між якорем та функціональною групою "Ф". Методи модифікування твердих речовин поділяють на дві групи: "іммобілізація" та "хімічна зборка на поверхні". Перший метод полягає у ковалентному закріпленні на поверхні носія раніше синтезованого модифікатора. Цей метод дає змогу одержувати однорідну за складом поверхню з високою густиною прищеплення, але не дозволяє синтезувати на поверхні комплекси, що не мають гомогенних аналогів. Метод зборки на поверхні полягає у тому, що відносно прості сполуки прищеплені на поверхні, піддають подальшим послідовним перетворенням. Метод дозволяє одержати широкий набір металокомплексів, але внаслідок неповного перебігу багатьох реакцій, кількість прищеплених груп потрібного типу нижче, ніж при іммобілізації.

1.2.2. Закріплення комплексів взаємодією з іонами кисню носія

Модифікування носія металоорганічними сполуками використовується для одержання гетерогенних каталізаторів. Реакція носія з комплексною сполукою перехідного металу відбувається за рахунок гідроксильних груп оксиду:



Відбувається зв'язування металокомплексів із носієм через поверхневі іони кисню (Е – елемент, що утворює оксид). Як сполуки типу MX_m можуть використовуватись галогеніди, алкоксидні сполуки, алільні, бензильні похідні.

Каталізатори безпосередньо після взаємодії металоорганічних сполук із поверхнею носія містять закріплені комплекси, що зберігають зв'язок метал-органічний ліганд. Такі поверхневі комплекси з органічними лігандами є активними центрами багатьох реакцій: полімеризації (комплекси Ni, Cr, тощо), метатезису олефінів (комплекси Mo та W).

Завдяки високій реакційній здатності поверхневих металокомплексів вони можуть бути зручними попередниками для синтезу різноманітних поверхневих сполук. Так, наприклад, відновлення поверхневих металоорганічних комплексів елементів VI групи призводить до утворення поверхневих низьковалентних іонів у кисневому оточенні.

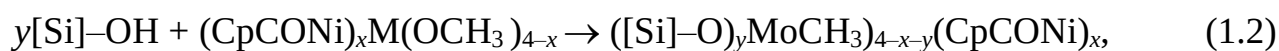
Іони такого типу мають координаційну ненасиченість та є активними центрами каталітичних реакцій. Відновлення поверхневих сполук елементів VIII групи веде до руйнування зв'язку металу з киснем оксиду й утворення часточок нуль-валентного металу.

Поверхневі комплекси, що зв'язані з іонами кисню носія, можуть бути одержані також методом іонного обміну.

1.3. Закріплення комплексів через утворення зв'язку метал-метал

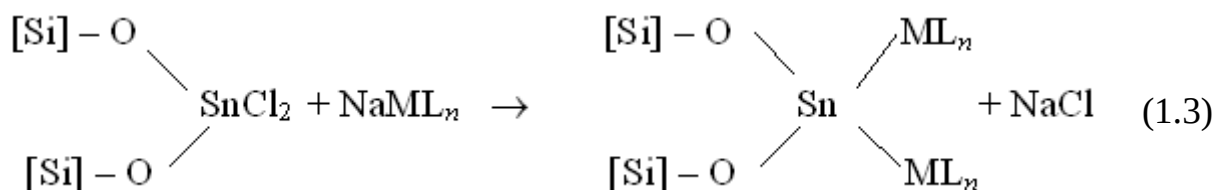
Комплексні сполуки перехідних металів можна закріпити шляхом утворення зв'язку між центральним іоном комплексу та іоном металу на поверхні носія. Такий спосіб закріплення може бути використаний при приготуванні каталізаторів для процесів, що відбуваються при високих температурах. Закріплення комплексів через утворення зв'язку Е–М відбувається декількома способами.

1. Взаємодія з поверхневими гідроксильними групами сполуки, що містить зв'язки E–M. Таким методом були одержані закріплені моно- та біядерні комплекси нікелю



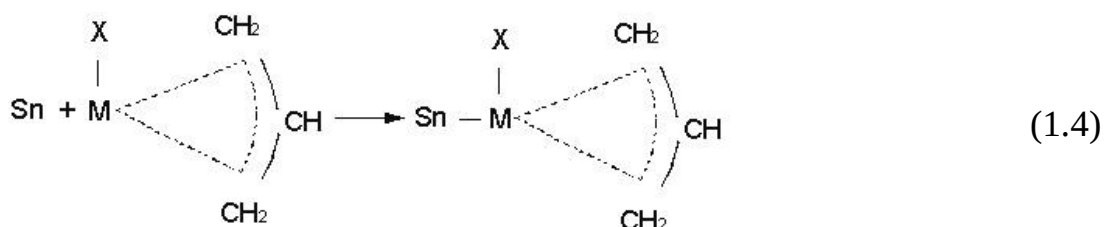
де $\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}$; $\text{Cp} = (\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)$; $x = 1, 2$; $y = 1-3$.

2. Взаємодія солей аніонних форм із закріпленими поверхневими галогенідами. Таким шляхом були отримані, наприклад, карбонільні комплекси хрому, молібдену, вольфраму:



$\text{ML}_n = \text{Cr}(\text{CO})_3\text{Cp}, \text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}, \text{W}(\text{CO})_3\text{Cp}$.

3. Закріплення комплексів при взаємодії з низьковалентними іонами на поверхні носія. Таким чином були закріплені π -алільні комплекси Ni, Pd, Pt через іони Sn(II), що зв'язані із силікагелем.



$\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$; X –галоген.

1.4. Механізм каталітичної дії комплексів перехідних металів

Розглянемо механізм каталітичної дії металокомплексів на прикладі гомогенно-каталітичних реакцій. У гомогенному каталізі реакцію можна вивчати “*in situ*” такими широко розповсюдженими спектроскопічними методами: резонансним ЯМР, ЕПР та хвильовими: інфрачервона (ІЧ) та ультрафіолетова (УФ) спектроскопії. Гомогенно-каталітичні реакції, що відбуваються у присутності комплексів перехідних металів, різноманітні, але їх

поєднує ряд спільних закономірностей. Виділяють чотири основні стадії металокомплексного каталізу:

1. Утворення сполук із вільним координаційним місцем (створення координаційної ненасиченості).
2. Координація реагентів.
3. Реакція між координованими частинками.
4. Регенерація вихідних комплексів.

Координаційна ненасиченість – координаційно-насичений комплекс, тобто комплекс, всі координаційні місця якого заповнені, не може координувати молекулу субстрату. Координаційно-ненасичений комплекс формується внаслідок втрати координаційно-насиченою сполукою одного або декількох лігандів. Відомо, що високореакційний координаційно-ненасичений стан можна частково стабілізувати взаємодією з розчинником. У принципі перший етап каталітичного процесу може проходити за такими шляхами: 1) шляхом заміни лабільного ліганду на молекулу розчинника, що в подальшому замінюється на молекулу реагенту; 2) заміна лабільного ліганду безпосередньо на молекулу реагенту; 3) збільшення координаційного числа атома перехідного металу.

Перший реакційний механізм є дисоціативним, стадією, що лімітує процес, є відрив лабільного ліганду від молекули комплексу. Другий механізм – асоціативний, оскільки його лімітуючою стадією є приєднання комплексом молекули реагенту.

Третій шлях виникнення координаційної ненасиченості пов'язаний з підвищенням координаційного числа іона перехідного металу за рахунок зміни симетрії комплексу.

Координація молекул реагентів. Як відомо, роль каталізатора зводиться до зниження енергії активації за рахунок утворення зв'язків між атомами, що входять до складу активного центру, та реагуючої молекули. Наявність координаційної ненасиченості для комплексу перехідного металу, тобто вільного координаційного місця у внутрішній сфері, визначає напрямок атаки реагенту. Внаслідок утворення зв'язків між каталізатором та молекулою, що

активується, відбувається послаблення хімічного зв'язку у молекулі. Молекула переходить в активований стан, і таким чином, реагент стає готовим до перетворення у продукт реакції.

Такі фактори, як характер лігандного оточення, природа розчинника, електронні взаємодії визначають напрямок каталітичної реакції. Аналіз літературних даних показує, що металокомплексні каталізатори гомогенного гідрування містять метали: родій, іридій, кобальт та рутеній; у реакції гідроформілювання найбільш активні комплекси родію та кобальту. Особливу увагу дослідники приділяють процесам активації водню, що можна пояснити тим, що каталітичні процеси за участю водню, згідно даних термодинамічних розрахунків, відбуваються при кімнатних температурах, тобто існує можливість підбору каталізаторів для промислово-важливих реакцій у м'яких умовах. Запропонована класифікація реакцій, що відбуваються при взаємодії водню з металокомплексом, можлива реалізація одного з трьох випадків:

- | | | |
|----|--------------------------|---------------------------|
| 1) | гомолітична дисоціація | $2M + H_2 = 2M(H);$ |
| 2) | гетеролітична дисоціація | $M + H_2 = M(H^-) + H^+;$ |
| 3) | окиснювальне приєднання | $M' + H_2 = M^{III}H_2;$ |

Реакції між координованими молекулами. На металокомплексах каталітичний акт відбувається на атомі металу, якому, по-перше, властивий певний заряд, по-друге, він знаходиться в оточенні лігандів, як на матриці. Металокомплексні каталізатори мають активні центри тільки одного типу, в той час, як металічні каталізатори (масивні та нанесені) містять широкий набір активних центрів, які відрізняються, як за енергією, так і за своєю будовою.

Як правило, на центральному атомі комплексу відбувається одночасно активація двох молекул реагентів, а саме при гідруванні – водню та олефіну, при карбонілюванні – олефіну та монооксиду вуглецю, відповідно.

Характер лігандів в комплексах може суттєво впливати на координацію та на активацію реагуючих молекул. Варіювання лігандів з відповідними донорно-акцепторними властивостями може привести до одержання більш активних та селективних гомогенних каталізаторів. Роль лігандів при цьому зводиться до

перерозподілу електронної густини на атомі перехідного металу, що характеризується зміною довжин зв'язків метал-ліганд у металокомплексі – каталізаторі. Так, якщо у комплексній сполуці замінити ліганд, що має слабкі донорні властивості, сильним донором електронів, то це обов'язково призведе до зміни електронної густини на атомі перехідного металу і послаблення зв'язків центрального атому з іншими лігандами.

Регенерування вихідних комплексів. На заключній стадії гомогенного металокомплексного каталізу відбувається регенерація вихідних координаційних сполук. Молекула продукту вилучається зі сфери реакції та звільняє активний центр, на якому надалі відбувається активація нових молекул реагенту, що забезпечує безперервність циклічного процесу. Таким чином, гомогенні металокомплексні сполуки можуть працювати необмежено довго, але на практиці час їх стабільної дії обмежений, що пояснюється такими причинами:

1. Більшість металокомплексних каталізаторів дуже чутливі до впливу кисню. Так, якщо невелика кількість повітря потрапляє у реактор з каталізатором Уілкінсона, це призводить до повної втрати каталітичної активності.

2. Друга причина втрати активності металокомплексом – це взаємодія координаційно-ненасичених комплексів, що утворюються у каталітичному циклі. Це найбільш сильно проявляється при високих концентраціях каталізатора у розчині.

3. Ще однією можливою причиною отруєння металокомплексних контактів є міцна координація продукту реакції. Це явище подібне за своєю природою отруєнню гетерогенних каталізаторів міцно сорбованим продуктом реакції.

4. До дезактивації металокомплексів також призводять так звані "процеси старіння".

1.5. Зв'язок між механізмом реакцій на гомогенних та гетерогенних комплексних каталізаторах.

Аналіз перебігу гомогенних та гетерогенних каталітичних реакцій показав, що між цими процесами є багато спільного.

Вивчення механізму реакцій, що відбуваються на поверхні гетерогенних каталізаторів, дало змогу встановити, що багато з цих реакцій можуть перебігати через ті ж стадії, що і в присутності гомогенних каталізаторів. Виділяють чотири спільні стадії гомогенних та гетерогенних процесів (табл. 1.1).

Таблиця 1.1. Основні стадії гетерогенного та гомогенного металокомплексного каталізу.

Стадія	Гомогенний каталіз	Гетерогенний каталіз
1	Створення координаційної ненасиченості	Приготування каталізатора та його активування
2	Координація реагенту	Адсорбція
3	Реакція між координованими молекулами	Реакція між адсорбованими молекулами
4	Регенерація вихідних комплексів	Десорбція

Дія металокомплексного каталізатора при проходженні реакції на ньому зводиться до того, що активний центр забезпечує: а) близькість реагентів один до одного при сумісній їх координації; б) активацію координованих молекул, під якою розуміють послаблення зв'язків, що розриваються на різних стадіях каталітичного процесу; в) вигідну взаємну орієнтацію; г) перебіг реакції за механізмом, що виключає заборону на перегрупування необхідних зв'язків за симетрією молекулярних орбіталей.

Відомо, що гомогенний металокомплексний каталізатор містить один атом перехідного металу в складі активного центру. Кількість атомів металу в складі активного центру гетерогенного каталізатора експериментально визначити важко, її як правило, постулюють. Закріплення металокомплексів на поверхні носія дає можливість синтезу каталізаторів з наперед заданим числом атомів металу в активному центрі. Однорідність активних центрів, повне використання металу в таких системах забезпечує одержання високоактивних та селективних каталізаторів.

Співставлення активності закріплених та розчинних комплексів можливе лише у випадку ідентичності їх складу. Вплив закріплення комплексів на їх каталітичну активність пов'язаний з відсутністю (або значним зниженням імовірності) бімолекулярних стадій взаємодії комплексів між собою. Тому вплив закріплення повинен залежати від механізму реакції.

1.6. Типи закріплених на поверхні металокомплексів

Моноядерні закріплені комплекси. Синтез та застосування закріплених моноядерних комплексів в каталітичних процесах є найбільш розвиненою галуззю металокомплексного каталізу. Каталізатори цього типу надають додаткові можливості у вивченні таких проблем, як з'ясування механізму каталітичної реакції, вплив лігандів на каталітичні властивості, проведення складних багатостадійних реакцій на центрах різної функціональності.

Механізм реакцій, для яких використовують моноядерні комплексні каталізатори, може складатись з ряду проміжних станів, що характеризуються утворенням відповідних проміжних сполук. Завдяки високій концентрації активних центрів, що досягається при закріпленні комплексів, вдається прослідкувати безпосередньо за їх перетворенням в умовах каталітичної реакції, а також встановити механізм реакції.

Можливість цілеспрямованої зміни складу активних центрів закріплених комплексів дозволяє вивчати вплив їх будови на каталітичні властивості.

Прикладом впливу природи лігандів на каталітичні властивості гетерогенізованих комплексів є залежність активності металокомплексів у реакції гідрування метил-акрилату від міцності зв'язку поверхні із закріпленим лігандом. Визначено, що каталітична активність комплексів Pd^{2+} зменшується зі збільшенням констант їх стійкості. Для закріплених комплексів Pd^0 спостерігається протилежна залежність: каталітична активність зростає з підвищенням константи стійкості комплексів. Це пов'язано з особливостями процесу активації молекул водню на комплексах паладію, що містять метал у різному ступені окиснення. Закріплення на поверхні активних центрів різної природи дозволяє одержувати бі- та поліфункційні каталізатори. З використанням моноядерних комплексних сполук були активізовані молекули різної хімічної природи для перебігу каталітичних реакцій.

Біядерні закріплені комплекси. Прищеплені до поверхні комплекси, що містять два або більше атомів металу, які зв'язані між собою безпосередньо (кластерні сполуки), або через місткові ліганди, мають назву біядерні або поліядерні закріплені комплекси. Комплекси такого типу в порівнянні з моноядерними здатні проводити каталітичні реакції за більш складним механізмом за рахунок, наприклад, одночасної активації різних частин реагуючої молекули. Крім цього, на відміну від моноядерних комплексів, на каталітичну активність яких впливають переважно термодинамічні фактори (енергія зв'язку метал-ліганд, метал-субстрат, та ін.), активність біядерних комплексів залежить від їх будови.

Кластерні закріплені комплекси. Відомо, що деякі реакції, які перебігають на металічних каталізаторах, не реалізуються у присутності каталізаторів – розчинних комплексів. До них відносяться, наприклад, гідрування CO , гідрогеноліз ординарного вуглецевого зв'язку $\text{C}-\text{C}$, диспропорціонування циклогексену у бензол та циклогексан. Очевидно, при перебігу ряду реакцій необхідне утворення більш складних проміжних угруповань, ніж у присутності моноядерних комплексів.

При взаємодії реагентів з кластерним комплексом слід очікувати таких самих проміжних утворень, які виникають при адсорбції реагентів на поверхні металів. У присутності розчинних кластерних комплексів проведено ряд реакцій: гідрування ацетиленів, олефінів, монооксиду вуглецю, олігомеризація ацетиленів та бутадієну; окиснення СО, тощо. Активація координаційної сфери кластерів у розчині (за рахунок підвищення температури) обмежена тим, що збільшення координаційно-ненасичених форм призведе до їх взаємодії між собою, агрегації та утворення нерозчинних часток. Це обмеження можна усунути закріпленням кластерів на твердій поверхні. При утворенні міцного зв'язку між кластером та поверхнею носія можлива активація координаційної сфери при підвищенні температури за умови відсутності агрегації кластерних сполук.

Для закріплення кластерних сполук використовують реакцію обміну між лігандами металокомплексу та закріпленими функційним групами на поверхні.

Закріплені кластерні комплекси можуть бути також одержані послідовним прирощенням кількості атомів на закріпленому комплексі. Такий синтетичний метод застосовано для одержання кластерних сполук паладію.

Закріплені кластерні комплекси мають значний інтерес для дослідження впливу кількості атомів у активному центрі на каталітичні властивості та дають можливість визначати мінімальну кількість атомів, що необхідна для проведення каталітичної реакції. Наприклад, в роботі показано, що диспропорціювання циклогексану відбувається тільки на центрах, що містять три та більше атомів паладію.

Термічним розкладом поверхневих закріплених кластерів перехідних металів можна одержати високодисперсні частинки на носії, які мають більш однорідний склад та більш високу активність, аніж каталізатори, отримані традиційними методами. Такі часточки є активними центрами високотемпературних каталітичних перетворень вуглеводнів. Досліджені каталізатори газофазних реакцій синтезу вуглеводнів та гідроформілювання, для отримання яких застосовано піроліз гетерогенізованих карбонільних

комплексів перехідних елементів. Дисперсність таких частинок металу регулюється у широких межах завдяки варіації умов обробки каталізатора. Геометрична будова та електронна структура високодисперсних часточок має значний вплив на перебіг каталітичних реакцій. Цілеспрямований синтез таких часточок дозволяє отримувати активні центри різного складу.

1.7. Застосування в каталізі гетерогенізованих металокомплексних сполук

Гетерогенізовані металокомплекси перехідних металів як каталізатори можуть використовуватись у трьох станах: 1) у вихідному стані, тобто відразу після гетерогенізації; 2) у відновленому стані, наприклад, після обробки комплексу воднем; 3) в окисненому стані, коли закріплений на поверхні носія іон металу знаходиться у високому ступені окиснення. Розглянемо окремі приклади використання гетерогенізованих металокомплексів у каталітичних реакціях.

1.7.1. Закріплені металокомплекси у вихідному стані та їх каталітична активність

Вже в перших дослідженнях гетерогенізованих металокомплексних каталізаторів у вихідному стані було встановлено їх високу ефективність у порівнянні з гомогенними аналогами в процесах полімеризації, диспропорціювання, окиснення та гідрування олефінів. Найбільша кількість досліджень присвячена вивченню каталітичних властивостей металокомплексів у реакціях гідрування. Для комплексів паладію показано, що у тих випадках, коли вони не руйнуються під час попередньої обробки в реакційній суміші, або у ході реакції, та не утворюють поверхневі нанорозмірні частки – металічні кластери, то за рахунок *red-ox* процесів, їх каталітичні властивості суттєво відрізняються від властивостей нанесеного металу.

Було встановлено, що каталітична активність закріплених комплексів визначається термодинамічними факторами: енергією зв'язку М–ліганд та М–олефін. У випадку моноядерних комплексів виявилось, що їхня каталітична активність майже завжди корелює з константою стійкості комплексу. Активність закріпленого комплексу знижується із збільшенням його константи стійкості (k_c), тобто визначається оточенням центрального іону.

Високу активність гетерогенізовані комплекси платинових металів проявляють у реакціях гідрування ненасичених вуглеводнів. Було встановлено, що закріплені на Al_2O_3 та SiO_2 комплекси платини та родію (0,03–0,09 % мас.) з аліфатичними амінами проявляють значно вищу каталітичну активність, ніж аналогічні гомогенні системи. Можливе багаторазове використання закріплених комплексів зі збереженням їх каталітичної активності. При дослідженні кінетика низькотемпературного розкладу озону на іммобілізованих хелатних комплексах перехідних металів. було встановлено, що за зміною каталітичної активності іони двовалентних металів можна розташувати у такий ряд: $Mn > Cu > Fe \approx Co \approx Zn$.

Дослідження металокомплексних каталізаторів під час взаємодії в реакційному середовищі методом інфрачервоної спектроскопії визначили, що органічні ліганди під дією озону частково розкладаються, що обумовлює зниження каталітичної активності. Автори роблять висновок, що найвища активність мангану (Mn^{2+}) обумовлена утворенням на поверхні носія – аеросилу лабільних комплексів. Їх взаємодія з озоном відбувається шляхом переходу атому кисню від оксиду поверхні до іону марганцю. Поверхня приймає участь у розкладі озону та включає нові комплексні сполуки в реакцію. Були одержані високоактивні каталізatori, стійкі в атмосфері кисню на основі гетерогенізованого ацетилацетонату кобальту для реакції окиснення тетраліну. При вивченні біметалічних каталізаторів гідроформілювання олефінів – карбонілфосфінні комплекси паладію та кобальту, що закріплені на діоксиді кремнію, встановлено, що реакція перебігає на активних центрах, які включають атоми Pd та Co. При цьому активація водню та олефіну відбувається

на атомі Pd, а активація CO – на атомі Co. Висока активність біметалічного каталізатора обумовлена близькістю їх взаємного розташування.

Типові недоліки гетерогенізованих комплексних каталізаторів є зниження, каталітична активність їх під час перебігу реакції. Таким чином, виник новий напрямок в області синтезу нових каталітичних систем на основі закріплених комплексів металів – приготування каталізаторів шляхом часткового або повного видалення органічних лігандів за допомогою термообробки.

1.7.2. Каталізатори, отримані відновленням нанесених комплексів

При відновленні гетерогенізованих комплексів у струмі водню може відбуватися як утворення високодисперсної металічної фази, так і виникнення дискретних одноатомних центрів. Каталізатори, що отримують при відновленні закріплених металокомплексів, відносяться до типу “металів на носії”, але за специфікою їх дії та способом приготування вони різко відрізняються від традиційних нанесених металічних каталізаторів та наближаються до гетерогенізованих металокомплексів. Тому високодисперсні метали, нанесені на мінеральні носії шляхом гетерогенізації та відновлення комплексів перехідних металів, прийнято розглядати як гетерогенізовані металокомплекси. Висока дисперсність металу на носії була досягнута при гетерогенізації алільних π -комплексів Pt, Pd, Ni при їх відновленні воднем. Вивчення каталітичної активності у реакції гідрування бензолу показало підвищення каталітичної активності для таких каталізаторів на 2 порядки у порівнянні з традиційними каталізаторами, що одержані методом просочування.

Для одержання активних каталізаторів як прекурсори часто використовують ацетилацетонати перехідних металів. Наприклад для одержання нанесеного паладієвого каталізатора використано закріплений на Al_2O_3 комплекс паладію з ацетилацетонатним лігандом. Встановлено, що цей комплекс термічностійкий до температури 523 К. При відновленні воднем одержано високодисперсні частинки металічного палладію ($d_{\text{Pd}} < 1,5$ нм), які

характеризуються значною електронною ненасиченістю, що забезпечує високу каталітичну активність у процесах гідрування. Закріплений ацетилацетонат кобальту був використаний як прекурсор для приготування високоактивних каталізаторів гідрогенізації толуолу, гетерогенізований ацетилацетонат нікелю (носії Al_2O_3) застосовували для отримання каталізатора $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Відновлення комплексу воднем досягається в температурному інтервалі від 523 до 673 К. Одержаний таким методом каталізатор має найбільше поверхнєве співвідношення $\text{Ni}^0/\text{Ni}^{2+}$ та дисперсність металу вищу, ніж у нанесеного каталізатора, приготованого просочуванням носія розчином $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. Ацетилацетонат платини, закріплений на SiO_2 , використовували для одержання дрібнодисперсного платинового каталізатора.

Змішані біметалічні Pd-Mn каталізатори, нанесені на поверхню SiO_2 , одержанні закріпленням Pd та Mn термічним розкладом та відновленням металоорганічних прекурсорів – ацетилацетонатних комплексів.

Гетерогенізовані на поверхні високодисперсних носіїв: SiO_2 , $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, гідроксо- та метоксо-металоорганічні комплекси родію були використані, як прекурсори для одержання родійвмісних каталізаторів. Після відновлення воднем комплекси частково розкладаються – атоми Rh , що утворюються внаслідок відновлення, знаходяться у високодисперсному стані та виявляють високу каталітичну активність та селективність у реакціях отримання вуглеводнів з синтез-газу. Біметалічний каталізатор $\text{Pt-Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ у вигляді багат шарового покриття одержаний методом закріплення металорганічного комплексу $\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_5)$ на поверхні платини, що нанесена на носій Al_2O_3 . Бутильні групи вилучали прожарюванням зразка та відновленням його при 673 К. Методом РФЕС для вищезазначеної системи встановлено, що платина знаходиться у стані Pt^0 , в той час як олово існує, як у формі Sn^0 , так і Sn^{n+} . Каталізатор проявляє високу стабільність та селективність у реакції дегідрогенізації *n*-бутану.

1.7.3. Каталізатори, отримані окисненням нанесених комплексів

В Інституті каталізу ім. Г.К. Борескова РАН був проведений цикл робіт присвячених приготуванню каталізаторів на основі закріплених алільних π -комплексів перехідних металів .

Гетерогенізовані на поверхні γ - Al_2O_3 комплекси молібдену та вольфраму $\text{Mo}(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_4$, $\text{W}(\pi\text{-C}_4\text{H}_7)$, $[\text{Mo}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5]_2$ після обробки киснем при температурах 573–723 К проявляли високу каталітичну активність у реакціях окиснення. На каталізаторах, отриманих при використанні $\text{Mo}(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_4$ та $\text{W}(\pi\text{-C}_4\text{H}_7)$, окиснення водню відбувається вже при 373 К, тоді як традиційні, нанесені MoO_3 та WO_3 , проявляють помітну активність лише при температурах вищих 673 К. Температура перебігу реакцій окиснення CO та пропілену знижувалась на 160–175 К при переході від традиційних нанесених до гетерогенізованих каталізаторів.

Атомна каталітична активність зразків, отриманих через закріплення комплексів, залежить від природи молекули, що окиснюється, та знижується в ряду: $\text{H}_2 > \text{CO} > \text{C}_3\text{H}_6$.

Високоактивні біметалічні системи $(\text{Pd}+\text{Ni})/\text{SiO}_2$ та $(\text{Pd}+\text{Ln})/\text{SiO}_2$, що одержані з гетерогенізованих алільних комплексів металоорганічних комплексів паладію та нікелю або паладію та лантану розкладом в потоці кисню при температурах 573–873 К.

Проведено співставлення каталітичної активності в реакції окиснення CO сумішшю O_2 та NO двох зразків SnO_2 , що містять нанесені частки металічного паладію. Один з каталізаторів отримано розкладом гетерогенізованого на поверхні ацетилацетонатного комплексу $\text{Pd}(\text{acac})_2$ а другий – просоченням носія розчином $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$. Показано що, вища каталітична активність зразка, одержаного розкладом комплексу, пов'язана з особливостями утворення металічних конгломератів на поверхні та особливим механізмом каталітичного процесу.

Розроблено методи синтезу та досліджено активні каталізатори для синтезу Фішера-Тропша на основі прищеплених на поверхні SiO_2 -комплексів $\text{Co}^{\text{II}}(\text{en})_2$ та $\text{Co}^{\text{III}}(\text{en})_3$ (en – етилендіамін), вміст кобальту в яких складає 2 мас. %. При прожарюванні на повітрі при 573 К органічні ліганди зазнають термічного розкладу і на поверхні залишаються ізольовані координаційно-ненасичені іони металів, що обумовлює високу каталітичну активність поверхні. Алільні комплекси перехідних металів, що гетерогенізовані на поверхні Al_2O_3 , використовуються як прекурсори каталізаторів у реакціях полімеризації, гідрогенізації, окиснення. Алільні комплекси складу $\text{M}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2$ та $\text{M}_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_4$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$), були отримані взаємодією комплексів у розчині пентану з силанольними групами поверхні SiO_2 . Після цього зразок нагрівали при 623–823 К у вакуумі, а також у кисневмісному середовищі. Хімічно модифіковані комплекси містили 1,5–2 % перехідного металу Cr^0 або Mo^0 , цим отриманим каталізаторам притаманна висока каталітична активність. Бінарні каталізатори платина-олово (Pt–Sn) одержано шляхом закріплення $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ на нанесених платинових каталізаторах Pt/ SiO_2 та Pt/ Al_2O_3 у вигляді багат шарового металоорганічного комплексу в якому співвідношенням $\text{Sn}/\text{Pt} = 3$. Розклад металоорганічного комплексу в атмосфері кисню призводить до утворення нових каталітичних систем, в яких нанесена платина покрита оловом, що знаходиться в окисненій формі. Такі каталізатори мають активні центри двох типів: одні з яких металічного характеру, інші належать до класу кислот Льюїсу, що виявляють високу активність та селективність в реакціях ізомеризації алканів.

Таким чином, аналізуючи наведені літературні дані, можна зробити висновок, що численні дослідження комплексів перехідних металів, закріплених на поверхні неорганічних носіїв, демонструють їх високу каталітичну активність у різноманітних хімічних процесах, що здебільшого перебігають у рідкій фазі. В той же час інформації щодо реакцій газофазного каталізу існує небагато. Мало уваги приділяється також кінетиці та механізму реакцій на гетерогенізованих комплексах. Це зумовлено недостатньою

систематичністю досліджень, а також складністю інтерпретації будови поверхневих комплексів.

2. КАТАЛІТИЧНЕ ОКИСНЕННЯ ВОДНЮ

Реакція окиснення водню молекулярним киснем привертає увагу дослідників не тільки з теоретичної точки зору, як модельна, а й важливістю її практичного використання: для очищення газів аргону та гелію від малих кількостей водню й кисню у процесах кріогенної техніки; в металургії при одержанні чистих металів: Co, Ni та інш. Крім цього, каталітичне окиснення водню в паливних елементах – один з перспективних шляхів одержання електроенергії.

Гомогенна реакція окиснення водню відбувається при температурах, вищих від 723 K та має радикально-ланцюговий характер. Активними центрами розгалуженого процесу є атоми $H^{\bullet}$, $\bullet O^{\bullet}$, радикали $OH^{\bullet}$ та $HO_2^{\bullet}$.

Гетерогенне окиснення водню досліджено на каталізаторах різних типів, таких як метали, оксиди, металоподібні сполуки. Встановлено, що за каталітичною активністю метали, оксиди та металоподібні сполуки можуть бути розташовані в такий ряд: $M > M_xC_y > M_mO_n$. Така закономірність пояснюється тим, що окиснення водню на поверхні металів та їх карбідів перебігає за участю дисоціативно-адсорбованого водню, який більш реакційноздатний у порівнянні з молекулярним воднем, що приймає участь в реакції на оксидах.

При окисненні водню у сумішах із значним надлишком водню ($C_{O_2} = 1-2\%$) показано, що питома активність металів зменшується у ряду: $Pt > Pd > Ni > Rh > Co > Fe > Au > Ag > Cu > Mn > V > Cr > Ni > Zn$. Найбільшу каталітичну активність мають платинові метали, а саме: Pt та Pd. При цьому, між каталітичною активністю перехідних металів та енергією зв'язку $M-O$ (q_s) існує кореляція, тобто зменшенню q_s відповідає підвищення каталітичної активності.

Платинові та паладієві каталізатори в основному використовують у вигляді нанесених на пористі носії, такі, як Al_2O_3 , SiO_2 , із вмістом металу 0,1–3 % мас.

Кінетичні закономірності реакції окиснення водню на платині та паладії вивчалися багатьма авторами. В одній з перших робіт Боресковим та співавторами кінетика реакції на платині була досліджена в безградієнтному стаціонарно-циркуляційному реакторі в умовах, вільних від макрофакторів. Експерименти проводились у надлишку водню ($C_{\text{O}_2} = 1\%$) в температурному інтервалі 323–453 К при тисках $6,66 \cdot 10^3 - 9,99 \cdot 10^3$ Па і широкому варіюванні концентрацій водню. Як показують автори, швидкість реакції у надлишку водню при температурах 323–423 К відповідає рівнянню:

$$r = k \cdot p_{\text{O}_2}^{-1} \cdot p_{\text{H}_2}^0. \quad (2.1)$$

Енергія активації при цьому складає 31,2 кДж/моль.

У стехіометричній суміші при температурі 373 К швидкість реакції характеризується першим порядком за концентрацією “гримучої суміші”, при більш низьких температурах порядок реакції зменшується до 0,2, в той час як енергія активації знижується та складає 27 кДж/моль.

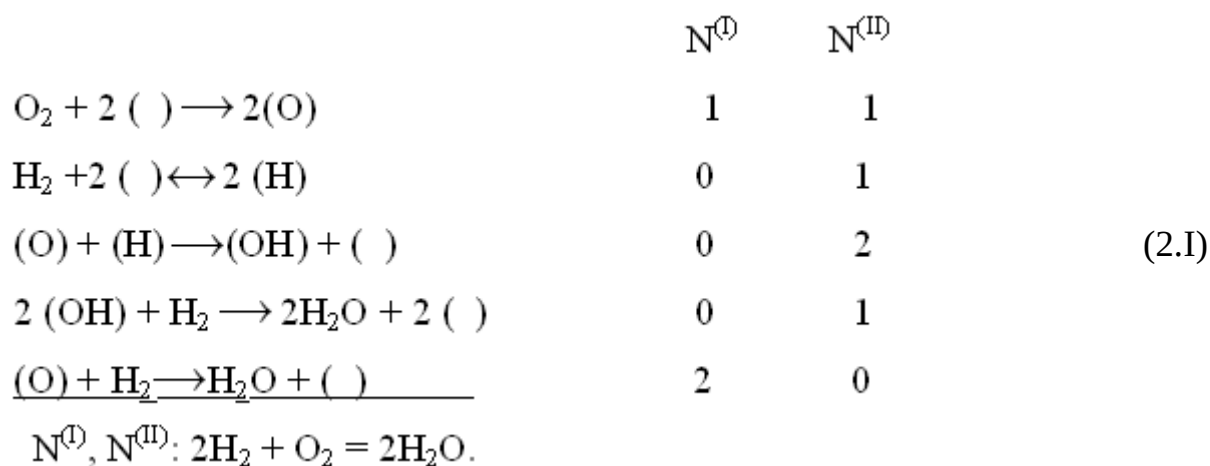
У великому надлишку кисню при температурі 423 К платина проявляє високу каталітичну активність, швидкість реакції описується рівнянням:

$$r = k' \cdot p_{\text{H}_2}^{-1} \cdot p_{\text{O}_2}^0. \quad (2.2)$$

Енергія активації дорівнює 9,8–9,18 кДж/моль. При зупинці експерименту та відкачці реакційної суміші у повторному випробуванні платина проявляє значно меншу активність (майже у 10 разів), порядок за воднем знижується до 0,2. Це показує, що в сумішах з надлишком кисню існує два стаціонарні режими перебігу реакції, для кожного з яких характерна своя швидкість реакції та кінетичне рівняння.

При вивченні кінетики окиснення водню на платині при тиску $0,13 \cdot 10^{-2}$ Па та температурах 583–873 К було показано, що в області малих тисків водню швидкість реакції пропорційна парціальному тиску водню у ступені, рівному одиниці або більшому, порядок за киснем при цьому дорівнює нулеві.

У іншій області (у області тиску водню, який перевищує деяке певне значення) швидкість реакції не залежить від тиску водню та пропорційна тиску кисню. Ширина першої області пропорційна тиску кисню. Автори запропонували механізм, згідно якому реакція перебігає за двомаршрутним механізмом з дисоціативною адсорбцією кисню та водню. При цьому дисоціативна адсорбція кисню відбувається не обернено, а водню – обернено.



За першим маршрутом $N^{(I)}$ реакція перебігає при взаємодії газоподібного водню з адсорбованим атомарним киснем за стадіями 1 та 5. Згідно другому маршруту реакція відбувається з утворенням адсорбованих часток (OH) та (H) за стадіями 1–4.

У сумішах, що збагачені киснем, рівняння швидкості реакції має вигляд:

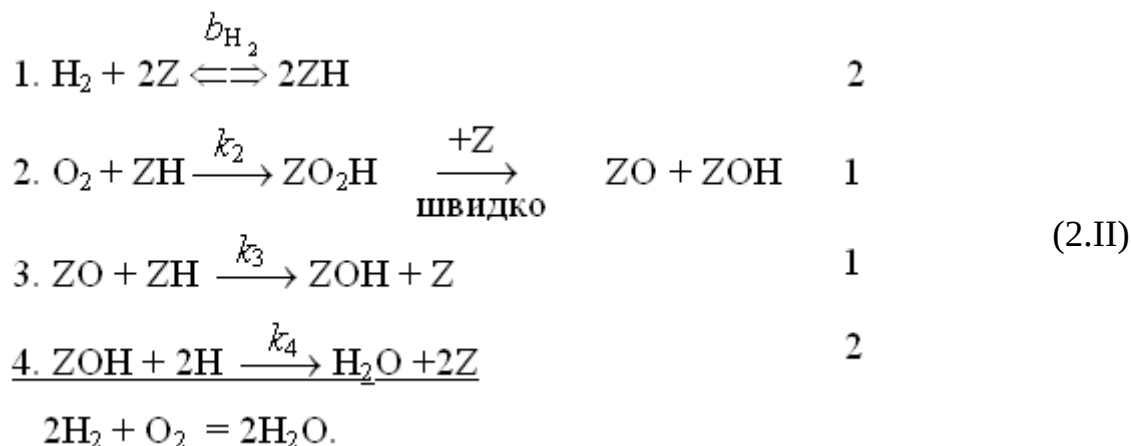
$$r = 1/2 \cdot k' \cdot p_{H_2}, \quad (2.3)$$

тобто реакція перебігає за першим маршрутом, порядок реакції за воднем дорівнює 1. В області великих тисків водню процес відбувається за другим маршрутом і кінетичне рівняння має вигляд:

$$r = k'' \cdot p_{O_2}. \quad (2.4)$$

При дослідженні кінетики реакції окиснення водню на платині в широкому інтервалі концентрацій обох компонентів та ізотопного обміну водню та кисню, що одночасно перебігають на платині, запропонований механізм реакції на основі моделі індукованої неоднорідності поверхні. Згідно цієї моделі, кисень, що адсорбується на поверхні каталізатора, стимулює адсорбцію водню. Приймається, що теплота адсорбції водню лінійно зростає із збільшенням

ступеня заповнення поверхні киснем (при малих покриттях поверхні киснем) та запропоновано такий механізм реакції:



Рівняння швидкості реакції має такий вигляд:

$$r = \frac{2k_2 \sqrt{b_{\text{H}_2}} P_{\text{O}_2} \sqrt{P_{\text{H}_2}}}{1 + \sqrt{b_{\text{H}_2}} P_{\text{H}_2}}, \quad (2.5)$$

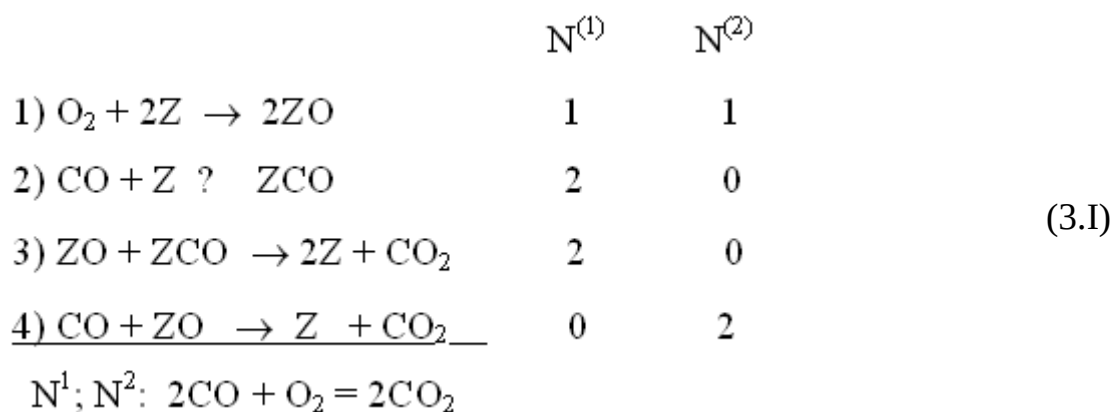
де b_{H_2} – адсорбційний коефіцієнт.

Паладій, як і платина, є активним каталізатором для реакції окиснення водню, питомі активності цих металів близькі. При дослідженні реакції окиснення водню на зразках паладію, що попередньо були очищені в ультравакуумі, спостерігалися закономірності аналогічні тим, що встановлені для платини. Цікаві дані були одержані при окисненні водню на платині, що нанесена тонким шаром на поверхню трубчатого реактора. При тиску $133,3\text{--}1,6 \cdot 10^3$ Па спостерігалися високі швидкості реакції при температурах $353\text{--}393$ К, тобто в умовах, коли гомогенна реакція окиснення водню не відбувається. В стехіометричній суміші і в сумішах, що збагачені киснем, реакція супроводжується світінням поверхні у вигляді окремих мерехтливих крапок. Інтенсивність світіння залежить від складу суміші, від часу відкачки реактора, від попередньої обробки поверхні каталізатора реакцією. Про наявність “ефекту пам’яті поверхні” про раніше проведену реакцію свідчить поява світіння в суміші складу $3\text{H}_2 + \text{O}_2$ при напуску її в реактор після обробки платини спалахами суміші, що мала надлишок кисню. В умовах методу роздільного калориметрування при окисненні водню на платині та паладії були

зафіксовані локальні перегріву газової суміші відносно поверхні каталізатора та гістерезисні явища в залежностях швидкості реакції від температури і концентрації водню. Одержані результати дозволили вважати, що реакція окиснення водню на платині та паладії в надлишку кисню в певних умовах перебігає за гетерогенно-гомогенним механізмом, який вперше був запропонований Поляковим. Таким чином, відомості щодо механізму реакції окиснення водню на платинових металах, що наведені в літературі, неоднозначні і потребують додаткового вивчення. Для вирішення цієї проблеми придатними можуть бути поверхні з активними центрами однакової хімічної природи. Відомо, що такі каталізатори можуть бути одержані на основі гетерогенізованих метало-комплексів.

3. КАТАЛІТИЧНЕ ОКИСНЕННЯ МОНООКСИДУ ВУГЛЕЦЮ

Із металічних каталізаторів в реакції окиснення СО найбільш детально вивчені метали (Pt, Pd, Rh, Ru та Ir). Відомі два механізми каталітичної реакції СО з киснем на платинових каталізаторах: шляхом взаємодії монооксиду вуглецю з газової фази з адсорбованим на каталізаторі киснем (механізм Ілі-Ріділа) та реакція між адсорбованими монооксидом вуглецю і киснем (механізм Ленгмюра-Хіншельвуда). Для пояснення експериментальних даних використовували обидва механізми. При вивченні кінетики та механізму реакції на платині та паладії, що очищенні в високому вакуумі, описали отримані результати за допомогою ударної взаємодії СО з газової фази з хемосорбованим молекулярним (на платині) або атомарним (на паладії) киснем. Монооксид вуглецю адсорбується в неакційноздатній формі і лише блокує поверхню каталізатора. В той же час в роботі отримані дані, які не можна було пояснити, спираючись лише на уявлення механізму Ілі-Ріділа, автори спостерігали конкуренцію за поверхню при окисненні СО на Pt (100), що свідчить про перебіг реакції за адсорбційним механізмом. Запропоновано, двомаршрутний чотиристадійний механізм окиснення СО на Pt:



Встановили, що при температурах нижче 573 К у високому вакуумі внески адсорбційного та ударного механізмів близькі. В області звичайних тисків основну роль повинен відігравати механізм Ілі-Ріділа. В роботах багатьох авторів на основі даних, одержаних з використанням фізичних методів дослідження, показано, що на платинових металах окиснення монооксиду вуглецю перебігає за механізмом Ленгмюра-Хіншельвуда.

У реакції окиснення СО на платинових металах знайдено та вивчено ряд нестационарних явищ, а саме: критичні переходи та гістерезиси в залежностях швидкості від температури та концентрації реагентів, коливання швидкості реакції. Необхідною умовою існування множинності стаціонарних станів є наявність стадії взаємодії різних проміжних речовин.

Нестационарні явища в гетерогенно-каталітичних реакціях зумовлені наявністю зворотного зв'язку – впливом результату каталітичного процесу на закономірності перебігу цього процесу. Зворотний зв'язок може бути зумовлений рядом причин: 1) наявністю стадії взаємодії різних проміжних речовин; 2) конкуренцією стадій адсорбції і взаємодії та зворотною зміною числа активних центрів на поверхні каталізатора при перебігу реакції в ідеальному адсорбованому шарі; 3) зміною констант швидкості елементарних стадій під дією концентрування реагентів на поверхні або в приповерхневому шарі каталізатора; 4) перенагріванням тонкого шару поверхні каталізатора; 5) розгалуженими ланцюговими процесами на поверхні каталізатора; 6) фазовими перетвореннями на поверхні, утворенням та розкладом поверхневих оксидів,

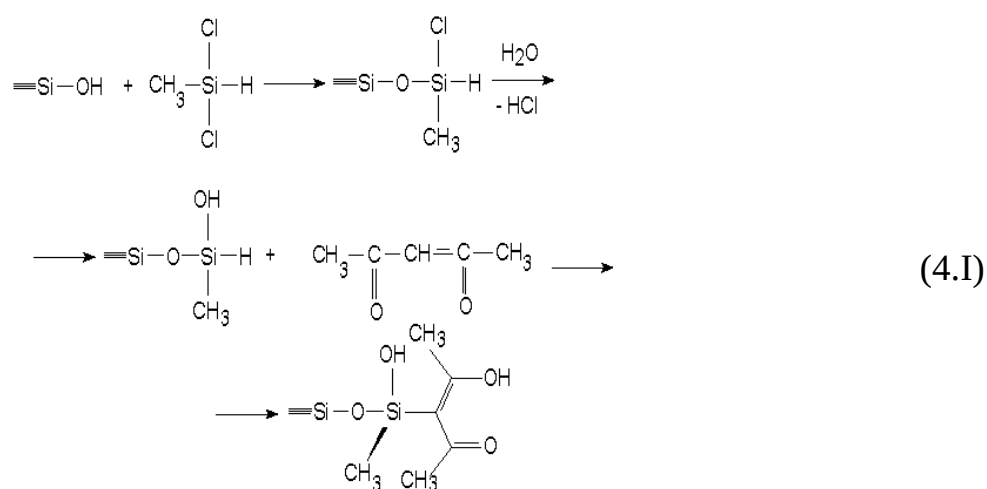
зміною структури поверхні в результаті реакції; 7) гомогенним продовженням гетерогенно-каталітичної реакції (вихід реакції в газовий об'єм).

4. ОДЕРЖАННЯ ГЕТЕРОГЕНІЗОВАНИХ МЕТАЛОКОМПЛЕКСІВ ПЛАТИНИ

Як носій для проведення процесу іммобілізації органічного ліганду, застосовували діоксид кремнію (силохром С-120).

Гетерогенізацію ацетилацетонатів платини та палладію здійснено методом хімічної зборки. Цей метод забезпечує утворення гідролітичностійкого зв'язку Si–C між поверхнею кремнезему та органічним лігандом. Перша стадія складається з одержання гідридкремнезему в результаті хімічної реакції між силанольними групами кремнезему та метил-дихлорсиланом.

Ацетилацетон прищеплювали на поверхні гідридкремнезему за реакцією твердофазного гідросилілювання з фіксацією продукту реакції на поверхні неорганічного носія (схема 4.I).



Методом диференційно-термічного та гравіметричного аналізу на дериватографі "квазі" Q-1500 (ДТА = 100, ДТГ = 500, ТГ = 500, Т = 298–1273 К, швидкість нагрівання 10 К/хв, наважка 0,4 г) визначено, що кількість функціональних груп складає близько 0,12 ммоль/г. Отриманий органокремнезем з прищепленими ацетилацетонними групами має високу

термічну (термічна деструкція функціональних груп починається при $T > 523$ К) та гідролітичну стабільність – не руйнується при тривалому (200 годин) контакті з 0,1 М водними розчинами HCl, хлоридів натрію та калію, тощо.

Платиновмісні органокремнеземи одержують при взаємодії кремнезему, що містить хімічно закріплені поверхневі групи, з водними розчинами H_2PtCl_6 певної концентрації, що містять фіксовану кількість металу, протягом 1 години при 298 К.

5. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ МЕТАЛОКОМПЛЕКСНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ

5.1. Хімічний аналіз вуглецевих носіїв

Для кількісного визначення вмісту хлору зразки вугілля розкладали розплавом NaOH–NaNO₂ в мольному співвідношенні 3 : 1 в скловуглецевому тиглі при температурі 400°C. Після охолодження отриманий розплав поміщали в колбу з дистильованою водою, розчин підкислювали і визначали вміст хлорид-іонів оберненим титруванням за методом Фольгарда: до відібраних аліквот додавали відтитрований розчин нітрату срібла та визначали надлишок срібла титруванням 0,1 н розчином роданіду амонію в присутності іонів Fe^{3+} .

Визначення концентрації кислотних центрів поверхні зразків КАВ, модифікованого сульфогрупами, проводили гравіметричним методом. Згідно найбільш поширеному методу визначення сірки в вугіллі за способом Ешка подрібнене вугілля спалювали в тиглі в присутності соди та оксиду магнію у масовому співвідношенні 1 : 2. Додавши подвійну кількість суміші Ешка, наважку вугілля перемішували і прожарювали 1,5 – 2 години у муфельній печі при температурі 800 – 850 °C протягом 1,5 – 2 год. Коли вугілля повністю згорало, суміш пересипали в колбу з водою, доводили до кипіння, декантували через звичайний фільтр. Потім добавляли розчин 3%-го пероксиду водню (для

повного окиснення Na_2SO_3 до Na_2SO_4), концентрованої соляної кислоти, аміак, підкислювали та осаджували нагрітим до кипіння розчином BaCl_2 .

Для кількісного визначення вмісту фосфору зразки вугілля розкладали розплавом NaOH – NaNO_2 в мольному співвідношенні 3 : 1 в скловуглецевому тиглі при температурі 400°C . Після охолодження отриманий розплав поміщали в колбу з дистильованою водою, добавляли конц. HNO_3 до рН 1–2, потім 10 мл 25%-го NH_4NO_3 і 10 мл 10%-го водного розчину молібдату амонію при ретельному перемішуванні і температурі 50°C . Осад, що випадав, відфільтровували, промивали розчином NH_4NO_3 , водою і висушували до постійної маси при температурі 100 – 120°C .

Кількісне визначення вольфраму проводили гравіметричним методом. Наважку вугілля (близько 0,1 г) сплавляли в скловуглецевому тиглі не більше як з 2 г NaOH протягом 1 год. Після охолодження в суміш добавляли невелику кількість води, відфільтровували від вугілля, промивали, добавляли 5 мл 7,5%-го розчину KH_2PO_4 , 6 М HCl до рН 2. Суміш нагрівали до кипіння та осаджували розчином 2%-го броміду тетра-*n*-бутиламонію.

5.2. Визначення питомої поверхні методом теплової десорбції аргону

Питому поверхню зразків вимірювали хроматографічно за низькотемпературною адсорбцією аргону. Гелій був газом-носієм (80 %), аргон – газом-адсорбатом (20 %). У методі теплової десорбції за зміною теплопровідності газового потоку (гелію з домішкою аргону), що проходить через реактор з досліджуваним зразком визначається кількість аргону, адсорбованого поверхнею зразка з газової суміші при охолодженні його рідким азотом та десорбованого при наступному нагріванні зразка до кімнатної температури. Площі десорбційних піків пропорційні кількості адсорбованого аргону при температурі рідкого азоту, а ця кількість, у свою чергу, пропорційна загальній поверхні адсорбента. Завдяки симетричності піків десорбції та зручності вимірювання десорбції, що відбувається при більш високій

температурі, ніж адсорбція, розрахунки величини питомої поверхні проводять за десорбційними піками, використовуючи співвідношення:

$$S_{num} = \frac{SS_{num}^e q^e}{S^e q}, \quad (5.1)$$

де S – площа десорбційного піку, m^2 ; S_{num} – питома поверхня зразка, m^2/g ; q – маса зразка, г. Величини з індексом “ e ” відповідають еталонному зразку – оксиду алюмінію з питомою поверхнею $S_{num}^e = 4,2 m^2/g$. Використання хроматографічного методу дає похибку $\pm 10 \%$.

5.3 Термогравіметричний аналіз

За допомогою термогравіметричного аналізу (ТГА) досліджують термічні перетворення у модифікованих зразках. В цих дослідженнях зразки нагрівають в атмосфері аргону при температурі від 20 до 900°C із швидкістю 10°C/хв. Термічний аналіз використовується для оцінки термічної стійкості синтезованих зразків та для визначення в них концентрації кисневмісних, кислотних та інших поверхневих груп. В більшості випадків отримані температурні залежності зміни маси супроводжуються накладанням процесів розкладу різних поверхневих груп, що ускладнює інтерпретацію даних та встановлення концентрації окремих видів груп. Оптимальним вирішенням цієї задачі є розклад температурних залежностей за допомогою функцій Гауса на складові компоненти з подальшим інтегруванням кожного піка.

Схема для проведення термогравіметричного аналізу зображена на рис. 5.1. Зміна маси зразка (1) призводить до зміни положення пружини (6), що розташована в скляному термостатованому корпусі (7). При цьому відбувається переміщення стержня (4), яке вимірюється за допомогою лінійного трансформатора (5).

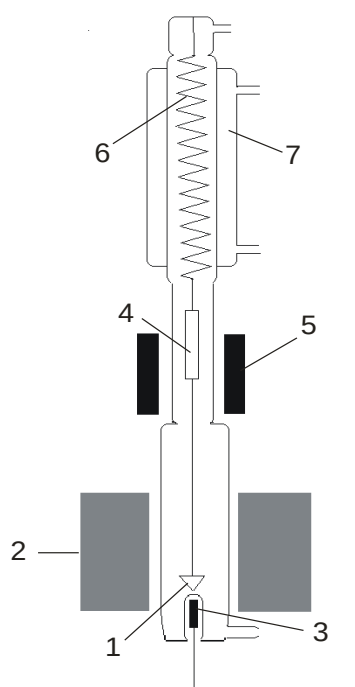


Рис. 5.1. Реактор для дослідження десорбції кисневмісних поверхневих груп КАВ.

- 1 – зразок;
- 2 – піч;
- 3 – термопара;
- 4 – стержень;
- 5 – лінійний трансформатор;
- 6 – пружина;
- 7 – скляний термостатований корпус.

Деформація пружини, що пропорційна зміні маси зразка, перетворюється в електричні сигнали при русі сердечника (4) лінійного трансформатора. Температура зразка змінюється за допомогою печі (2) і вимірюється за допомогою термопари (3). Гравіметрична частина установки може працювати у вакуумі або у заданій газовій атмосфері. Відбір даних температури, сигналу ІЧ-спектрометра, маси зразка здійснюється за допомогою ПЕОМ.

5.4. Термопрограмована десорбція з ІЧ-спектрометричною реєстрацією продуктів (ТПДІЧ)

Метод ТПДІЧ застосовували для визначення концентрації поверхневих кисневмісних груп модифікованих зразків КАВ. Для досліджень використовували установку проточного типу, схема якої наведена на рис. 5.2. Як газ-носіє, в середовищі якого відбувалась десорбція функціональних груп поверхні АВ, використовували аргон. Потрапляючи з балону (1) в установку, він ретельно очищувався від домішок кисню за допомогою скрубера з активованою міддю (2) та від води – потрапляючи в скруббер (3), розміщений в дьюарі з рідким азотом. Швидкість аргону регулювали за допомогою крану (4) і вимірювали реометром (5). Далі очищений потік аргону проходив через реактор

(7), в якому розміщено досліджуваний зразок ($m = 0,1$ г). Реактор нагрівали за допомогою термопрограмованої печі (9) із швидкістю $5^{\circ}\text{C}/\text{хв}$. Продукти десорбції (H_2O , CO і CO_2) поступали в термостатовану (14) газову ІЧ-кювету (спектрометр – SPECORD 71 IR), що відрізняється від стандартних газових кювет для ІЧ-спектрометра більшою довжиною (15 см) та меншим об'ємом (~ 80 мл) – для зменшення інерційності при роботі в проточних умовах з безперервним аналізом газової суміші. Для запису температури та швидкості виділення CO і CO_2 використовували вольтметри (типу В-716А) (11, 12), що з'єднувались з ПЕОМ (13). Точність визначення концентрацій CO та CO_2 , що виділялись при розкладанні поверхневих функціональних груп, складала 6 і $2 \cdot 10^{-6}$ моль/л, відповідно. Перед проведенням термодесорбційних досліджень наважку вугілля висушували в потоці аргону при 120°C для видалення повітря і залишків води.

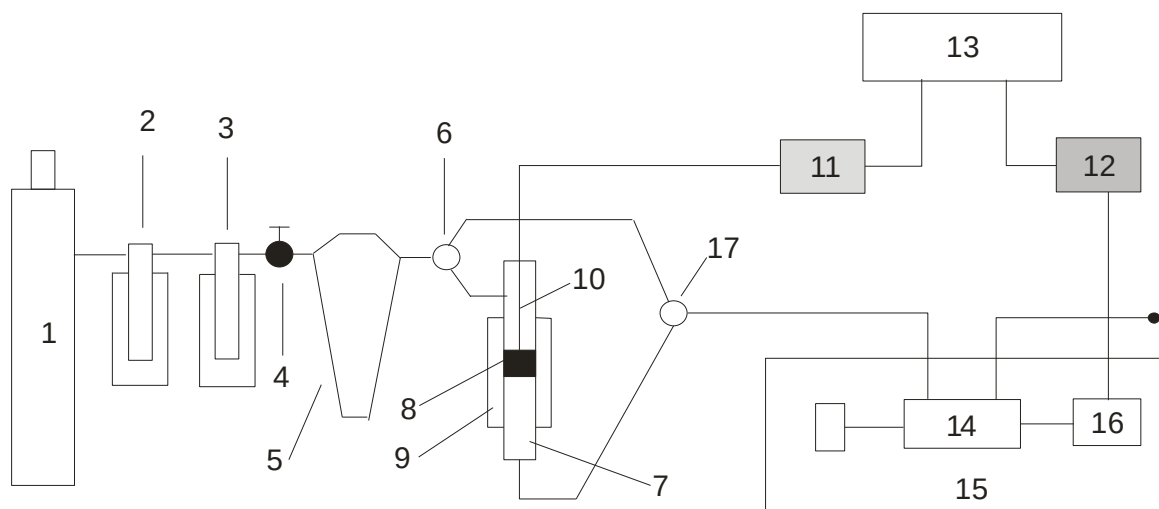


Рис. 5.2. Схема замкнутої каталітичної установки: 1 – балон з аргonom; 2 – скрубери з активованою міддю; 3 – скрубери, розміщені в дьюарі з рідким азотом; 4 – кран тонкого регулювання; 5 – реометр; 6, 17 – триканальні крани; 7 – реактор; 8 – зразок; 9 – піч; 10 – термопара; 11, 12 – вольтметри В7-16А; 13 – ПЕОМ; 14 – газова ІЧ-кювета; 15 – блок вимірювання ІЧ-спектрометра (SPECORD 71 IR); 16 – детектор.

5.5. Титрування методом Бьома

Метод Бьома дозволяє визначити концентрацію основних типів кисневмісних поверхневих груп. Цим методом, на відміну від методу термопрограмованої десорбції, визначають лише ті групи, що є доступними в розчині і здатні брати участь в перетвореннях поверхневого шару.

Ідентифікація кисневмісних груп за методом Бьома полягає в нейтралізації поверхневих функціональних груп основами різної сили. Карбоксильні групи, що є найбільш кислими, реагують з NaHCO_3 , лактонні та ангідридні цикли розкриваються під дією більш сильної основи – Na_2CO_3 , заміщення протона фенольних груп відбувається лише в середовищі NaOH , а карбонільні групи реагують лише з алкоголятом (NaOC_2H_5). Наприклад, NaOH реагує з усіма вище згаданими поверхневими групами КАВ, крім карбонільних. Отже, знаючи кількості основ, що прореагували з поверхневими групами КАВ, можна визначити концентрації цих груп.

Визначення концентрації основи проводили методом потенціометричного титрування з використанням скляного та хлор-срібного електродів та рН-метру рН-340.

Наважку вугілля ($m = 0,1$ г з точністю $0,0001$ г) заливали розчином $0,05$ М NaOH , $0,05$ М NaHCO_3 або $0,05$ М Na_2CO_3 (10 мл). Бюкс з сумішшю ставили в пристрій для струшування на 24 години при кімнатній температурі. Вугілля відокремлювали від розчину фільтруванням через фільтр середньої щільності. Для титрування використовували $0,1$ М розчин HCl , а для калібрування електродів – буферні розчини, приготовлені зі стандарт – титрів. Для визначення об'єму основи, що прореагувала з функціональними групами поверхні, одночасно проводили дослід порівняння.

Для розрахунку концентрації кисневмісних поверхневих груп певного типу визначали об'єм розчину HCl , що використовували для нейтралізації основи, яка залишилася в розчині після контакту з наважкою вугілля, та основи досліді

порівняння. Концентрацію основи, що прореагувала з кисневмісними групами вугілля, визначали за формулою:

$$C_{осн.} = \frac{V_{осн.}(V_{HCl}^0 - V_{HCl})C_{HCl}}{1000mV_A}, \quad (5.2)$$

де $V_{осн.}$ – об'єм розчину основи, яким заливали наважку вугілля, мл; V_{HCl} та V_{HCl}^0 – об'єми кислоти, витрачені на титрування аліквот досліджуваного розчину та розчину порівняння, мл; C_{HCl} – концентрація соляної кислоти (0,1 М); m – маса наважки КАВ, г; V_A – об'єм аліквоти досліджуваного розчину основи (2 мл). Похибка визначення $C_{осн.}$ складала 2 %.

5.6. Рентгенівська-фотоелектронна спектроскопія

Використання методу рентгенівської-фотоелектронної спектроскопії (РФЕС) надає можливість вивчати валентний стан та концентрацію елементів у приповерхневому шарі каталізатора. Зразок опромінюється моно енергетичним

$AlK\alpha$ випромінюванням ($h\nu = 1486,6$ еВ), яке вибиває електрони з внутрішніх оболонок, енергія яких менше за початкову енергію фотона. При цьому вимірюється кінетична енергія електронів, що вилітають. За допомогою рівняння: $E_{фотона} = E_{кін.} + E_{зв'язку}$, розраховують енергію зв'язку електрона в атомі. Шляхом порівняння отриманих даних $E_{зв'язку}$ з табличними є можливою ідентифікація елементів, які випромінюють електрони. Так як енергія зв'язку є функцією від впливу хімічного оточення елемента, і, використовуючи сполуки-стандарт, можна охарактеризувати зарядовий стан елементу та визначити вплив його оточення. Висока поверхнева чутливість методу РФЕС обумовлена тим, що кінетична енергія електронів, що випромінюються, повинна бути меншою за енергію фотонів, а електрони з енергією 1500 еВ можуть вилітати з глибини не більше 10 нм від поверхні, тобто метод дозволяє аналізувати лише стан елементів у приповерхневому шарі каталізаторів. Відносна концентрація

елементів визначається за інтенсивністю сигналу певної спектральної лінії, що властива певному атому який досліджується.

Зарядовий стан та склад приповерхнього шару каталізаторів досліджували використовуючи РФЕС спектрометр «Kratos 800 XPS» ($AlK\alpha = 1486,6$ eВ, стандарт Au $4f_{7/2} = 83,8$ eВ). Спектри аналізували ітераційно, використовуючи функцію Лорентца-Гаусса для поділу дублетів, корекцію рівня фону проводили за методом Шерлі. Положення максимумів та ширину спектральних ліній розраховували за м.н.к., енергія зв'язку основних електронів визначалась з точністю $\pm 0,05$ eВ, склад та зарядовий стан приповерхневого шару каталізаторів визначали, використовуючи спектральні смуги: Pd $3d_{5/2}$ / Pt $4f_{7/2}$, 2 за площею піків в РФЕ-спектрах з урахуванням перерізу іонізації. Аналіз результатів РФЕС проводили використовуючи спектральні данні бази даних Національного Інституту Стандартизації США.

5.7. Фур'є ІЧ спектроскопія

Фур'є ІЧ спектри записують в області $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ на спектрометрах з Фур'є-перетворенням. Параметри приладу: робочий діапазон $8000\text{--}400\text{ см}^{-1}$, роздільна здатність – $0,5\text{ см}^{-1}$. При записі спектрів у режимі пропускання, якщо не вказано інше, використовують діапазон $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$, кількість сканів – 32, роздільна здатність – 4 см^{-1} . Для того, щоб мати можливість порівнювати інтенсивності смуг поглинання у спектрах, дотримуються умов: розмір отвору, для якого записують фоновий спектр, відповідає розміру зразку, зразок повністю перекриває отвір, діапазон чутливості приладу для запису фону та зразку однаковий. Пробо підготовка. Для запису ІЧ спектрів пропускання зразки хімічно-модифікованих кремнеземів перетирають в агатовій ступці та пресують у таблетки без KBr. ІЧ спектри дифузійного відбиття (ІЧ-СДВ) для зразків модифікованих кремнеземів записують у комірках з інтегруючою сферою. Кількість сканів – 128, діапазон $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$, роздільна здатність – 4 см^{-1} . Зразки перед записом спектру ретельно перетирають в агатовій ступці і

записують без розведення (фон записують відносно алюмінієвого дзеркала), або змішують з KBr (1:10), фон – KBr. Розведення KBr застосовують, щоб зменшити інтенсивність поглинання світла та позбутися «ефекту Христіансена». Віднесення частот поглинання виконано у відповідності до атласів та баз даних.

6. ДОСЛІДЖЕННЯ КАТАЛІТИЧНОЇ АКТИВНОСТІ І КІНЕТИКИ РЕАКЦІЙ ОКИСНЕННЯ ВОДНЮ ТА МОНООКСИДУ ВУГЛЕЦЮ

Дослідження реакцій окиснення водню та монооксиду вуглецю проводиться на установці проточного типу, схема якої наведена на рис. 6.1. Через реометр (1) в змішувач (8) подаються очищені гази, що окиснюються (водень або монооксид вуглецю), а через реометр (2) – кисень. Через кран (5) суміш прямує в змішувач (9), де вона розводиться інертним газом (гелієм при вивченні реакції окиснення CO або аргонем при проведенні реакції окиснення H_2), витрата якого контролюється реометром (3). Далі суміш прямує в реактор (10) і за допомогою крана-пробовідбірника (12) направляється на газовий хроматограф.

Для контролю складу вихідної суміші встановлені триканальні крани (6) та (7), які дозволяють спрямувати потік повз реактор безпосередньо на хроматограф. Для обробки каталізаторів компонентами реакційної суміші передбачено реометр (4) та чотириканальний кран (11). За допомогою крана (11) можна замінювати потік інертного газу на робочу суміш без порушення ламінарності. При вивченні каталітичної активності досліджуваних зразків, використовували U – подібний скляний реактор (10). Температура в шарі каталізатора вимірювалась термопарою хромель-копель. Каталізатор у кількості 0,25 г використовували у вигляді часточок розміром 0,5 – 1,0 мм.

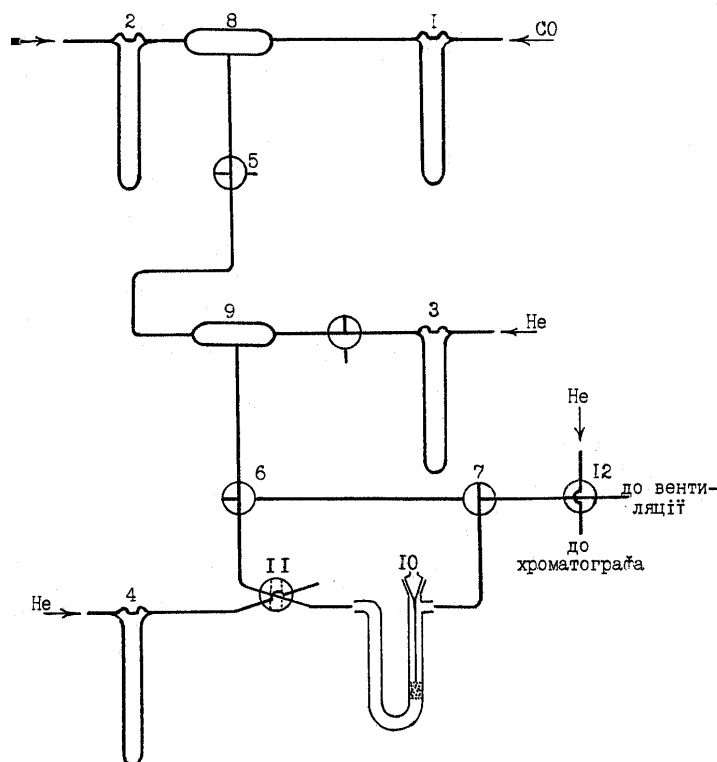


Рис. 6.1. Схема каталітичної установки проточного типу:
1–4 – реометри,
5–7, 11 – триканальні та чотириканальний крани,
8, 9 – змішувачі, 10 – реактор,
12 – кран-пробовідбірник.

Для дослідження кінетики гетерогенних каталітичних процесів використовували безградієнтний реактор з поршневим турбулізатором. Схема реактора наведена на рис 6.2. Циліндричний корпус реактора (1), який використовується одночасно як теплообмінник, закривається у нижній, холодній частині пластиковою пробкою (2) з латунною втулкою (3). В пробці розташовано штуцер (4) для введення реакційної суміші. Температура в реакційній зоні вимірюється термопарою хромель-копель, яка вводиться у склянку на шліфі і розміщеною в кишені (6). Камера з сітчастим дном (5) монтується до кишені (6) та ущільнюється мотком скляної або кварцової нитки (7). Реакційна суміш виводиться крізь штуцер (8). Перемішування суміші здійснюється за рахунок зворотно-поступального руху поршневого турбулізатора (9), що обладнаний скляним штоком. Комбіновано з електродвигуном механічний вібраційний пристрій надає рух.

Герметизація реактора забезпечується сальниковим ущільненням у втулці 3. Для обігріву реактора на корпус 1 намотана ніхромової спіраль, ізольована від скла азбестовими шнурами. При проведенні досліджень з використанням безградієнтного реактора наважка каталізатора становила 0,5 г.

Аналіз суміші компонентів реакції (CO , O_2 , CO_2 , H_2) робили за допомогою газового хроматографа ЛХМ-8МД, в якому розділення суміші відбувалось при 353 К в колонці, що наповнена активованим вугіллям з нанесеним сульфатом нікелю. Використовуючи даний метод аналізу, можна виявити CO , O_2 , CO_2 , H_2 в кількості 0,01 % об. з точністю 10 %.

Питому швидкість реакції (моль/с) розраховували за формулою:

$$r = \frac{\Delta C_g \cdot U}{g \cdot S_{\text{ит}}}, \quad (6.1)$$

де C_g – концентрація CO_2 на виході з реактора, моль/л у разі окиснення CO або кількість водню, що перетворився у H_2O при окисненні H_2 , U – швидкість потоку газової суміші, л/с, g – наважка каталізатора, г, $S_{\text{ит}}$ – питома поверхня каталізатора $\text{м}^2/\text{г}$, r – швидкість реакції, моль/(с · м^2).

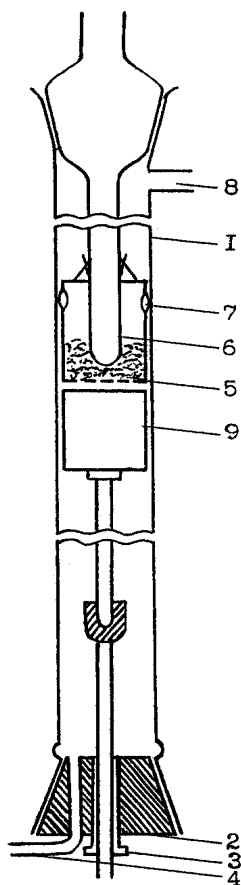


Рис. 6.2. Схема безградієнтного реактора.

1 – корпус реактора, 2 – пластикова пробка, 3 – латунна втулка, 4,8 – штуцери, 5 – камера з сітчастим дном, 6 – кишенька для термопари, 7 – моток скляної або кварцової нитки, 9 – турбулізатор.

6.1. Вивчення каталітичної активності та кінетичних закономірностей реакції окиснення водню на гетерогенізованих комплексах платини з ацетилацетоном

Каталітична активність закріплених на поверхні кремнезему комплексів платини з різним вмістом металу у реакції окиснення водню молекулярним киснем вивчалася в проточному реакторі при атмосферному тиску з застосуванням реакційної суміші різного складу. Результати дослідження каталітичної активності прищепленого комплексу платини з ацетилацетоном із вмістом металу 0,024 мас. % наведені на рис. 6.3.

У реакційній суміші з надлишком кисню (1,75 % H_2 та 38,5 % O_2 в суміші з аргоном) на каталізаторі без попередньої обробки (рис. 6.3, *a*, крива 1) при кімнатній температурі швидкість реакції окиснення водню є незначною. Підвищення температури призводить до різкого збільшення швидкості реакції – 50 % перетворення водню спостерігається при 328 К, при температурі 353 К ступінь перетворення становить 100 %. При наступному зниженні температури до 273 К, швидкість реакції зменшується, але залишається значно вищою, ніж при первісному підвищенні температури, ступінь перетворення складає 80 %, тобто на кривій залежності ступеня перетворення водню від температури спостерігається гістерезис “проти стрілки годинника”.

При припиненні подачі реакційної суміші в реактор та проведенні повторного циклу було виявлене значне підвищення активності каталізатора (рис. 6.3, *a*, криві 2, 2'). Реакція починається з достатньо високого ступеня перетворення водню (20 %) вже при 273 К, а при 313 К ступінь перетворення сягає 95 %. При подальшому зниженні температури також спостерігається гістерезис, причому криві, що відповідають зниженню температури у першому та другому циклах каталізу (1' та 2'), співпадають. Активний стан каталізатора зберігається також при проведенні третього циклу каталізу. Характер залежності ступеня перетворення від температури у другому та третьому циклах повністю співпадають. Це свідчить про те, що каталізатор виявляє ефект

«пам'яті поверхні» про раніше проведену реакцію. Цей ефект зникає лише після витримання зразка при кімнатній температурі в атмосфері повітря протягом досить тривалого часу, а саме, близько 5–7 діб.

Дослідження каталітичної активності гетерогенізованого на поверхні ацетилацетонату платини (0,024 % Pt) в стехіометричній газовій суміші ($\text{H}_2 : \text{O}_2 = 2 : 1$) показало, що 50 % перетворення кисню (водню) спостерігається при температурі 331 К (рис. 6.3, б, крива 1), що практично збігається зі значенням $T_{50\%}$ у випадку використання реакційної суміші з надлишком кисню (рис. 6.3, а, крива 1). При зниженні температури також має місце гістерезис швидкості реакції.

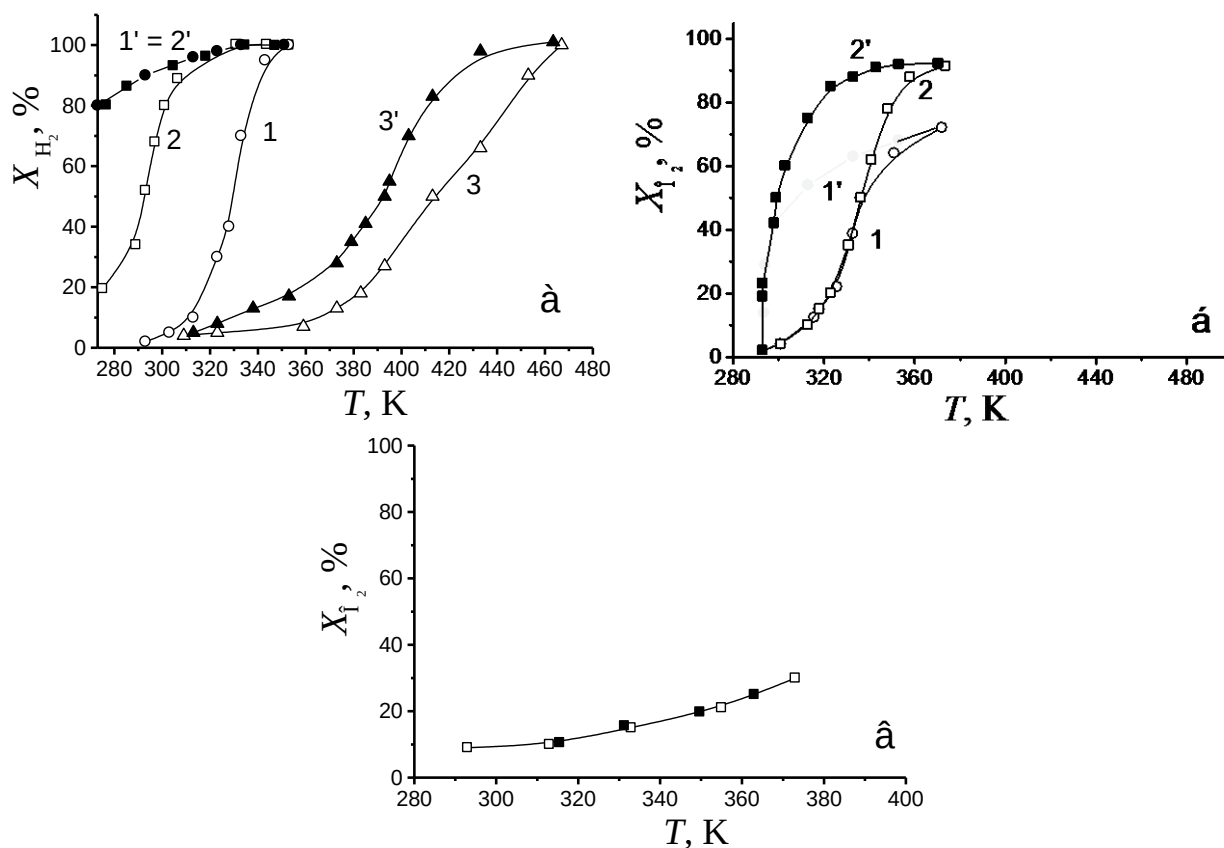


Рис. 6.3. Залежність ступеня перетворення водню (кисню) від температури на закріпленому на силохромі ацетилацетонаті платини в реакційних газових сумішах різного складу: а – 1,75 % H_2 та 38,5 % O_2 (криві 3 та 3' відповідають активності нанесеного каталізатора Pt/SiO₂); б – 18,9 % H_2 та 9,2 % O_2 ; в – 24,5 % H_2 та 8,47 % O_2 (світлі точки відповідають підвищенню температури, темні – зниженню температури).

При проведенні повторного циклу каталітичної реакції початкова ділянка температурної залежності ступеня перетворення водню практично не змінюється (рис. 6.3, б, крива 2), а при температурах, вищих 373 К, швидкість реакції значно перевищує відповідні значення в першому циклі реакції, перетворення водню сягає 95 %.

В реакційній суміші, що збагачена воднем ($\text{H}_2 : \text{O}_2 = 3 : 1$), ступінь перетворення кисню на даному зразку закріпленого металлокомплексу платини невисока (рис. 6.3, в). Експериментальні дані з каталітичної активності досліджуваного гетерогенізованого комплексу платини, отримані в газових сумішах при різному співвідношенні H_2/O_2 , показують відтворюваність результатів в реакційних сумішах певного складу, що може свідчити про стійкість даного комплексу в умовах перебігу реакції окиснення водню.

Кінетичні закономірності реакції окиснення водню на прищеплених ацетилацетонатних комплексах платини та паладію (0,024 %) вивчали в безградієнтному реакторі проточного типу. На рис. 6.4 наведені залежності швидкості реакції від концентрації водню для зразка гетерогенізованого комплексу платини (0,024 %) з ацетилацетоном при різних температурах. При температурі 313 та 323 К каталізатор проявляє низьку активність – ступінь перетворення водню складає 10 – 30 %, залежності $r - f(C(\text{H}_2))$ мають вигляд прямих, що проходять через початок координат. Це свідчить про перший порядок реакції за воднем. При підвищенні температури до 343 К каталізатор переходить у високоактивний стан ($X = 90 - 93 \%$), залежність $r - f(C(\text{H}_2))$ при цьому також має вигляд прямої, що проходить через початок координат.

На рис. 6.5 (криві 1, 2, 3) наведені залежності швидкості реакції від концентрації кисню для гетерогенізованого металлокомплексу платини з ацетилацетоном при температурах 308, 318, 338, 343 К при постійному вмісті водню $6,7 \cdot 10^{-4}$ моль/л. З рис. 6.5 видно, що при всіх досліджуваних температурах залежності швидкості реакції окиснення водню від концентрації кисню у реакційних сумішах, які містять його надлишок, мають вигляд кривих з насиченням.

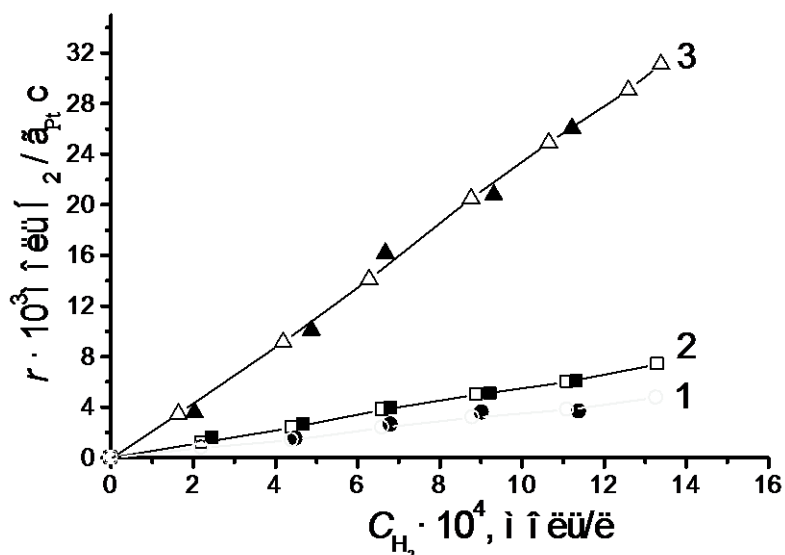


Рис. 6.4. Залежність швидкості реакції окиснення водню від концентрації H_2 ($C_{O_2} = 8,9 \cdot 10^{-3}$ моль/л = const) на комплексі платини з ацетилацетоном (0,024 % Pt) при температурах: 1 – 313 К, 2 – 323 К, 3 – 343 К. Світлі точки – підвищення концентрації, темні точки – зниження концентрації.

При цьому при температурах 308 та 318 К каталізатор знаходиться у низькоактивному стані, а при 343 К – у високоактивному.

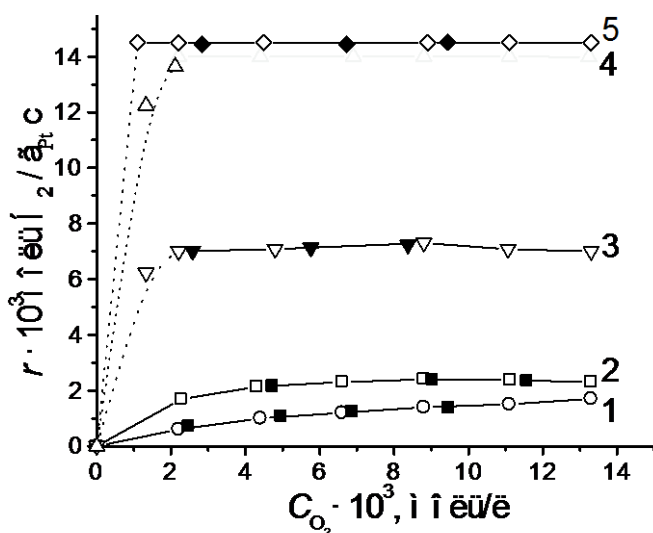
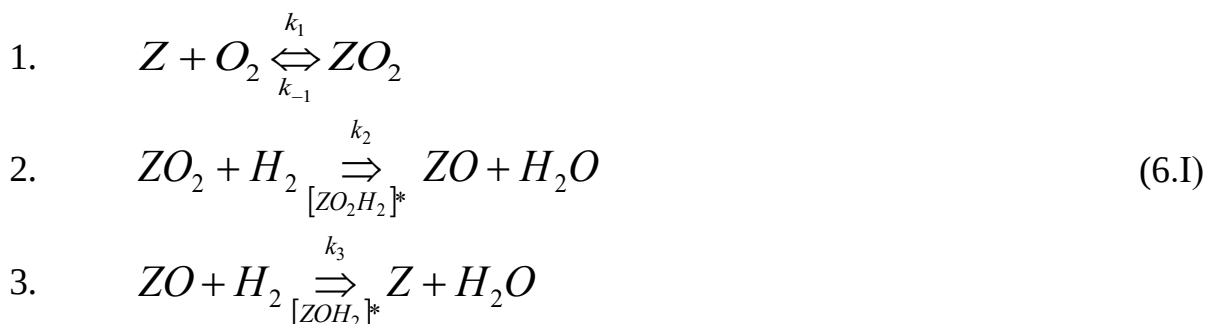
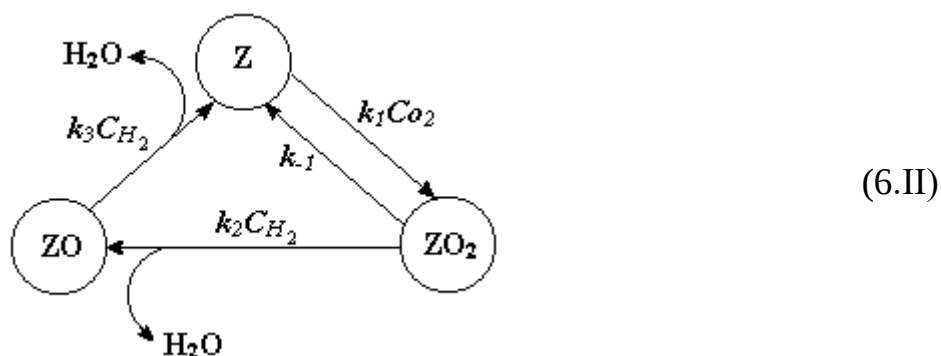


Рис. 6.5. Залежність швидкості реакції окиснення водню від концентрації кисню ($C_{H_2} = 6,7 \cdot 10^{-4}$ моль/л = const) на гетерогенізованому комплексі платини з ацетилацетонним лігандом (0,024 % Pt) при температурі: 1 – 308 К, 2 – 318 К, 3 – 308 К (після роботи каталізатора в високоактивному стані), 4 – 338 К, 5 – 343 К. Світлі точки – підвищення концентрації, темні точки – зниження концентрації.

Наведені кінетичні дані можна пояснити, використовуючи таку схему реакції:



Даний механізм зображений нижче у вигляді графа.



де Z – активний центр. Кисень на першій (1) стадії хемосорбується обернено, згідно з наведеною схемою за методом теорії графів швидкість каталітичної реакції дорівнює:

$$r = \frac{2k_1k_2C_{O_2}C_{H_2}}{k_1C_{O_2}\left(1 + \frac{k_2}{k_3}\right) + k_2C_{H_2} + k_{-1}} \quad (6.2)$$

При малих значеннях $k_2C_{H_2}$ швидкість реакції визначається рівнянням:

$$r = \frac{2k_1k_2C_{H_2}C_{O_2}}{k_1C_{O_2} + k_{-1}} \quad (6.3)$$

Рівняння (6.3) повністю узгоджується з експериментальними даними, а саме: маємо 1 порядок за воднем і змінний від 1 до 0 за киснем. Зазначимо, що цей механізм відповідає схемі Ілі-Ріділа, у відповідності з якою один з компонентів (у цьому випадку водень) реагує безпосередньо з газової фази.

6.2. Вивчення каталітичної активності та кінетичних закономірностей реакції окиснення монооксиду вуглецю на гетерогенізованих комплексах платини з ацетилацетоном

Каталітичну активність гетерогенізованих комплексів платини та паладію з ацетилацетоном в реакції окиснення монооксиду вуглецю досліджували у проточному реакторі в газових сумішах при співвідношенні $CO : O_2 = 1 : 20$ та $2 : 1$. Наважка зразка складала 0,3 г, об'ємна швидкість газової суміші – $1,67 \cdot 10^{-3}$ л/с. Комплекси ацетилацетонатів платини та паладію з вмістом металу 0,024 % виявляють помітну активність в реакції окиснення CO при температурах,

вищих за 513 К. На рис. 6.6 наведені залежності ступеня перетворення монооксиду вуглецю на комплексах платини з ацетилацетоном та на нанесеному каталізаторі Pt/SiO₂. З рис. 6.6 видно, що у надлишку кисню нанесений платиновий каталізатор (крива 3) є менш активним у реакції окиснення монооксиду вуглецю, ніж закріплений на носії комплекс ацетилацетонату платини (крива 1) при однаковому вмісті металу в обох зразках (0,64 % мас). Так, повне перетворення CO на гетерогенізованому ацетилацетонатному комплексі платини у режимі підвищення температури спостерігається при температурі 421 К (рис. 6.6, крива 1).

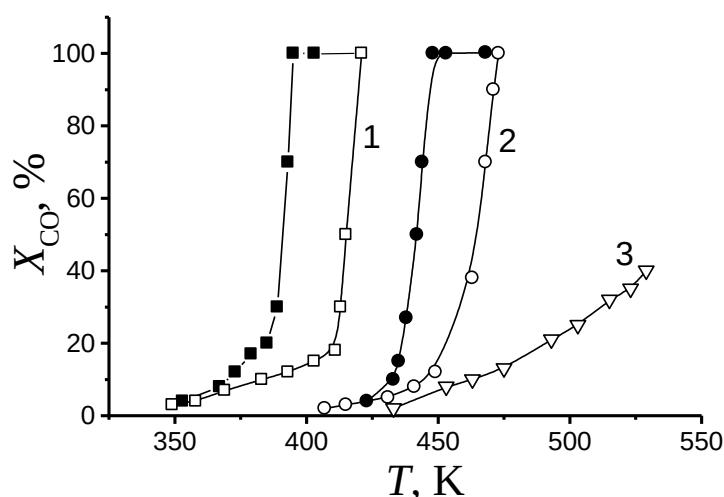


Рис. 6.6. Залежність ступеня перетворення CO від температури на гетерогенізованих комплексах ацетилацетонату платини (1, 2, 4) та на нанесеному каталізаторі Pt/SiO₂ (3): 1 – 0,64 % Pt; 2 – 0,064 % Pt; 3 – 0,64 % Pt; ($C_{CO} = 1\%$, $C_{O_2} = 20\%$); 4 – 0,64 % Pt ($C_{CO} = 2\%$, $C_{O_2} = 1\%$), світлі точки – підвищення температури, темні – зниження температури.

При зниженні кількості металу в металокомплексному каталізаторі до 0,064 % відбувається зменшення його активності (рис. 6.6, крива 2), при цьому каталітична активність ацетилацетонату платини з вмістом металу 0,064 % близька до активності нанесеного зразка, вміст металу в якому в 10 разів більше (0,64 %). З рис. 6.6 (криві 1–2) видно, що для всіх каталізаторів спостерігається гістерезис швидкості реакції при зниженні температури. При використанні стехіометричної реакційної суміші (CO : O₂ = 2 : 1) температурна область перебігу реакції зазнає зсуву в область більш високих значень (рис. 6.6, крива

3). При цьому ступінь перетворення монооксиду вуглецю при 550 К не перевищує 40 %.

Дослідження кінетичних закономірностей реакції окиснення монооксиду вуглецю на прищеплених ацетилацетонатних комплексах платини та паладію (0,64 % металу) вивчали в безградієнтному реакторі проточного типу при атмосферному тиску. На рис. 6.7 наведена залежність швидкості реакції від вихідної концентрації монооксиду вуглецю при постійному вмісті кисню ($8,9 \cdot 10^{-3}$ моль/л) для закріпленого комплексу ацетилацетонату Pt.

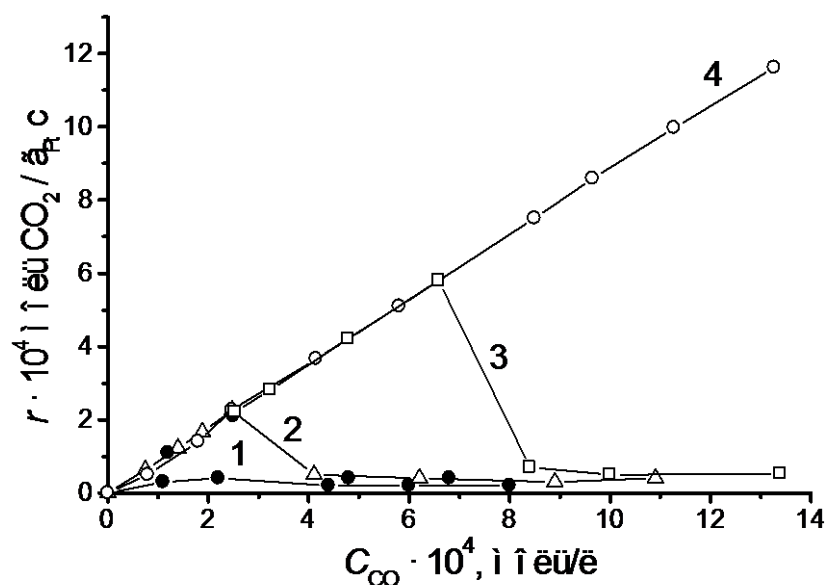


Рис. 6.7. Залежність швидкості реакції окиснення монооксиду вуглецю від концентрації CO для гетерогенізованих комплексів платини ($C_{i_2} = 8,9 \cdot 10^{-3}$ моль/л). а) 1 – 389 К; 2 – 413 К; 3 – 423 К, 4 – 443 К; б) 1 – 408 К; 2 – 423 К; 3 – 443 К. Світлі точки – підвищення концентрації, темні – зниження концентрації.

З даних, наведених на рис. 6.7, видно, що для гетерогенізованих ацетилацетонатних комплексів платини при температурі 289 К на кривій $r = f(C_{CO})$ спостерігається незначний максимум (крива 1). Із збільшенням температури максимум стає яскраво вираженим та зсувається в бік більш високих концентрацій CO. Так, при температурі 413 К максимум швидкості реакції спостерігається в області $C_{CO} = 2,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, при 423 К – при $C_{CO} = 4,46 \cdot 10^{-4}$ моль/л (рис.6.7, криві 2 та 3). При подальшому підвищенні температури (443 К) (рис. 6.7, крива 4), залежність $r = f(C_{CO})$ у всьому

досліджуваному інтервалі концентрацій монооксиду вуглецю має вигляд прямої, що проходить через початок координат, тобто порядок реакції за CO відповідає одиниці.

Залежності швидкості реакції від концентрації O_2 на гетерогенізованому ацетилацетонатному комплексі платини у дослідженому інтервалі концентрацій кисню $1,1\text{--}11,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л (при постійному вмісті $CO = 4,46 \cdot 10^{-4}$ моль/л) мають вигляд кривих, що прагнуть до насичення, тобто, порядок реакції за киснем змінюється від 1 до 0.

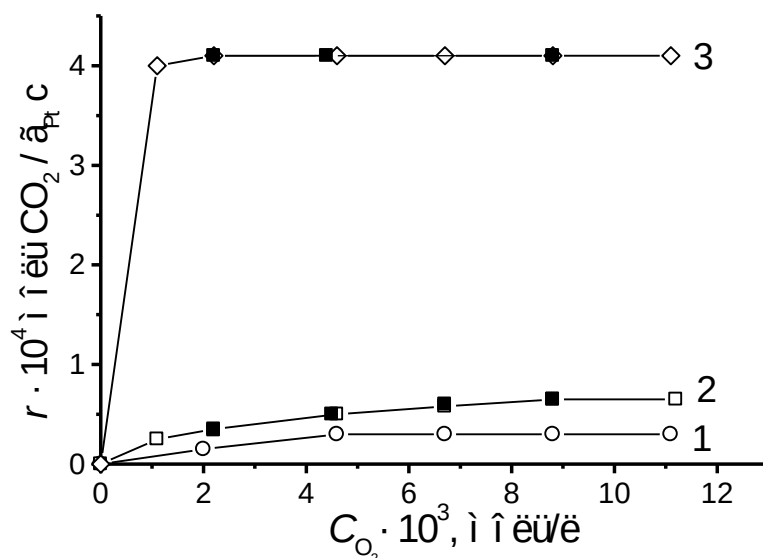
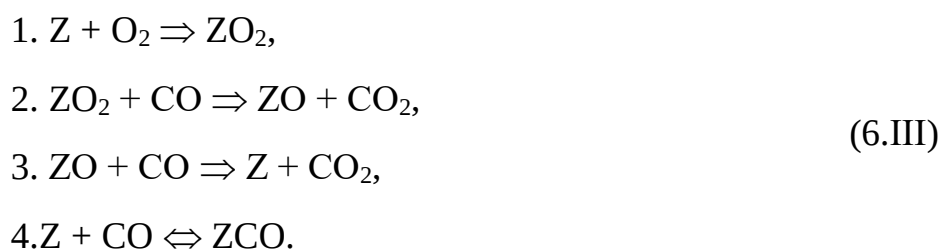


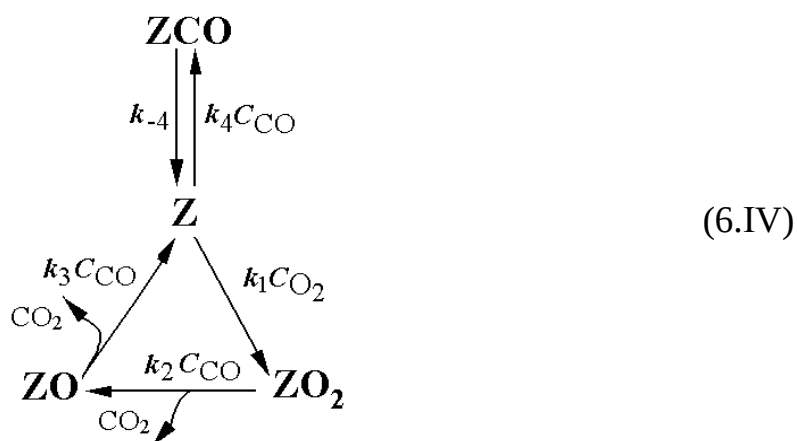
Рис. 6.8. Залежність швидкості реакції окиснення монооксиду вуглецю від концентрації O_2 для гетерогенізованих ацетилацетонатних комплексів платини ($C_{CO} = 4,46 \cdot 10^{-4}$ моль/л). а) 1 – 393 К; 2 – 413 К; 3 – 423 К; б) 1 – 423 К; 2 – 443 К. Світлі точки – підвищення концентрації, темні – зниження концентрації.

При температурах 393 та 413 К (рис. 6.8) каталізатор знаходиться у низькоактивному стані, а при збільшенні температури до 423 К та вище переходить у високоактивний стан.

Одержані кінетичні дані можна описати схемою:



Відповідний граф має вигляд:



Ця схема приводить до такого кінетичного рівняння:

$$r = \frac{2k_1k_2C_{CO}C_{O_2}}{k_1C_{O_2}\left(1 + \frac{k_2}{k_3}\right) + k_2C_{CO}(1 + K_4P_{CO})}, \quad (6.4)$$

де $K_4 = k_4/k_{-4}$.

При збільшенні концентрації CO швидкість проходить через максимум (порядок за CO змінюється від 1 до -1), що відповідає експериментальним даним при низьких температурах.

При відносно високих температурах CO десорбується, що відповідає $k_{-4} \gg k_4$, $K_4C_{CO} \ll 1$, рівняння (6.4) переходить у (6.5).

$$r = \frac{2k_1k_2C_{CO}C_{O_2}}{k_1C_{O_2}\left(1 + \frac{k_2}{k_3}\right) + k_2C_{CO}}. \quad (6.5)$$

Запропонований механізм перебігу реакції окиснення CO на закріплених на поверхні SiO_2 комплексах платини з ацетилацетоном узгоджується з кінетичними експериментальними результатами.

7. Робота № 1 Дослідження каталітичної активності та кінетичних закономірностей реакції окиснення водню на гетерогенізованому комплексі

Мета роботи. Одержати гетерогенізований на носії металокомплекс платинового металу та дослідити його властивості фізико-хімічними методами.

Вивчити залежність швидкості реакції окиснення водню від температури та визначити залежність швидкості реакції від концентрації водню та кисню, встановити порядок реакції за H_2 та O_2 .

Порядок роботи

I. Синтез та дослідження закріпленого металокомплексу.

1. Носій (1 г), що містить хімічно закріплені поверхневі групи певної кількості (кількість прищеплених функціональних груп визначається методом диференційно-термічного та гравіметричного аналізу; типова дериватограма наведена на Рис.1) заливають водним розчином сполуки металу певної концентрації, що містять фіксовану кількість металу. Витримують 1 годину при 298 К. Далі зразок фільтрують та висушують у сушильній шафі при 333 К.

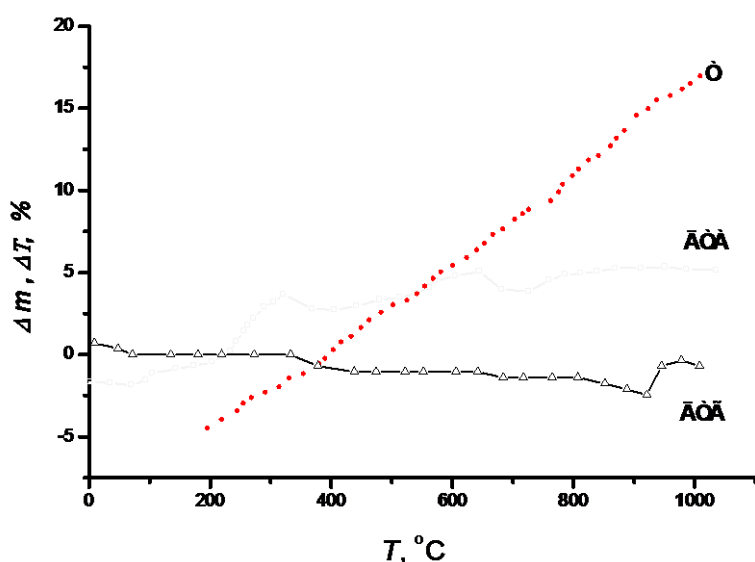


Рис. I.1. Дериватограма, дані диференційно-термічного та термо-гравіметричного аналізу закріпленого на поверхні SiO_2 комплексу платини з ацетилацетоном.

2. Методом ІЧ-спектроскопії підтверджують утворення металокомплексу. Характеристичні смуги поглинання прищеплених на діоксиді кремнію ацетилацетону та ацетилацетонату платини наведені в таблиці.

Таблиця I.1. Характеристичні смуги поглинання прищеплених на SiO_2 ацетилацетону та ацетилацетонату платини наведені в таблиці.

Прищеплений асас, (ν , cm^{-1})	Pt(асас), (ν , cm^{-1})	Віднесення
813	830	$\nu_s(CH_2)$
1028	1019	$\rho_t(CH_3)$
1199	1199	$\delta_s(CH)$

1428	1368	$\delta_{as}(\text{CH}_3)$
1627	1605	$\nu_{as}(\text{C=O}), \nu_{as}(\text{C=C})$
1726	1700	$\nu_{as}(\text{C=O})$
1875	1875	$\nu(\text{Si-O-Si})$
1986	1986	$\nu(\text{Si-O-Si})$
2858	2858	$\nu_s(\text{C-H})$ в (CH_2)
2930	2930	$\nu_{as}(\text{C-H})$ в (CH_3)
2980	2980	$\nu_{as}(\text{C-H})$ в (CH_2)

3. Зарядовий стан металу в закріпленому комплексі визначають методом РФЕ спектроскопії. Типовий спектр наведено на Рис. І.2.

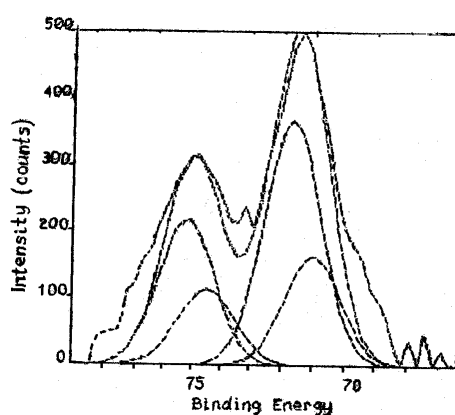


Рис. І.2. РФЕ-спектр закріпленого на поверхні SiO_2 комплексу платини з ацетилацетоном.

4. Методом теплової адсорбції аргону визначають питому поверхню одержаного зразка.

II. Визначення каталітичної активності та кінетичних закономірностей реакції окиснення водню. Каталітичну активність гетерогенних металокомплексів та кінетичні закономірності реакції окиснення водню вивчають в кінетичній установці проточного типу при атмосферному тиску. Схема установки наведена на Рис 6.1. Склад реакційної суміші: 1 % H_2 , 20 % O_2 , 79 % Ar (газ-розріджувач), швидкість реакційної суміші: 100 мл/хв. Склад суміші та швидкість потоку встановлюють за калібровками капілярів.

1. Деякий час (0,5 год.) продувають робочу частину установки реакційною сумішшю для встановлення її стаціонарного складу.

2. Зразок каталізатора (0,5 г) розміщують у проточному реакторі (10) між двома шарами склотканини. Маншон з термopарою знаходиться у середині шару каталізатора.

3. Продувають реактор газовою сумішшю.

4. У режимі підвищення температури аналізують кількість водню, що перетворився під час реакції.

5. Одержані дані записують в таблиці, розраховують ступінь перетворення (X , %) та швидкість реакції (r). Будують графік: X , % – t , °C.

мВ	t , °C	T , K	$1/T$	$h(\text{H}_2)$, мм	$\Delta h(\text{H}_2)$	X , %	$\Delta C(\text{H}_2)$, моль/л	r , моль / (с · м ²)	$\ln r$

де $h(\text{H}_2)$ – висота піка водню на хроматограмі, X , % – ступінь перетворення водню, ΔC_{H_2} – концентрація водню, що перетворився під час реакції, r – швидкість реакції.

Розрахунки

1. Розрахунок ступеня перетворення X , %.

$\Delta h(\text{H}_2) = h_0 - h(\text{H}_2)$, h_0 – висота піка водню до початку реакції. X , % = $(\Delta h(\text{H}_2) / h_0) \cdot 100$ %.

2. Розрахунки $\Delta C(\text{H}_2)$, моль/л.

При вихідній концентрації водню $C^0(\text{H}_2) = 1$ % (0,01 л H_2 в 1 л реакційної суміші)

1 моль водню складає 22,4 л

$C^0(\text{H}_2)$ моль – 10 мл

$C^0(\text{H}_2)$ становить моль $4,46 \cdot 10^{-4}$ моль.

Знаходження концентрації водню, що перетворився під час реакції

$\Delta C(\text{H}_2)$. При ступені перетворення $X = 20$ %;

$4,46 \cdot 10^{-4}$ моль/л складає 100 %

$\Delta C(\text{H}_2)$ моль/л – 20 %

$\Delta C(\text{H}_2)$ становить $8,9 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

3. Швидкість реакції r розраховують за формулою:
$$r = \frac{\Delta C_{H_2} \cdot U}{g \cdot S_{\text{пит}}}$$

U – швидкість потоку реакційної суміші, ($1,67 \cdot 10^{-3}$ л/с), g – наважка каталізатора, г, $S_{\text{пит}}$ – питома поверхня каталізатора м²/г, r – швидкість реакції, моль / (с · м²).

III. Вивчення залежності швидкості реакції окиснення водню від складу реакційної суміш.

1. Наважку каталізатора (1 г) розміщують у безградієнтному реакторі у камері з сітчастим дном.

2. Згідно з результатами роботи II, на кривій залежності ступеня перетворення водню від температури, вибирають інтервали температур для визначення порядків реакції за воднем та киснем.

3. Встановлюють необхідну концентрацію кожного компонента реакційної суміші за калібровками капілярів реометрів. Сумарна швидкість потоку – 100 мл/хв. При визначенні порядку за воднем концентрація водню змінюється в інтервалі 0,5–2 % об., концентрація другого компонента (кисню) постійна і складає 10 %. Для визначення порядку реакції за воднем встановлюють такі концентрації реакційної суміші:

1. 0,5 % H₂, 10 % O₂, 89,5 % Ar.
2. 1 % H₂, 10 % O₂, 89 % Ar.
3. 1,5 % H₂, 10 % O₂, 85,5 % Ar.
4. 2 % H₂, 10 % O₂, 88 % Ar.
5. 1 % H₂, 10 % O₂, 89 % Ar.

4. При визначенні порядку реакції за киснем концентрації кисню змінюють в інтервалі 2 – 10 % об. концентрація другого компонента – водню при цьому постійна і дорівнює 1 % об. Для визначення порядку реакції за киснем склад реакційної суміші такий:

1. 1 % H₂, 2 % O₂, 97 % Ar.

2. 1 % H_2 , 5% O_2 , 94 % Ar.

3. 1 % H_2 , 7 % O_2 , 92 % Ar.

5. При постійній температурі аналізують кількість водню в циклі безградієнтного реактора під час перебігу реакції (висота піка водню h_{H_2} на хроматограмі).

6. Результати експерименту заносять у таблицю, розраховують швидкість реакції (r) за формулою 6. Будують графіки: $r - C_{H_2}$, $\ln r - \ln C_{H_2}$ або $r - C_{O_2}$, $\ln r - \ln C_{O_2}$.

C_{H_2} , або C_{O_2} %	C_{H_2} або C_{O_2} , моль/л	h_{H_2} , мм	C_{H_2} , моль/л в циклі реактора	ΔC_{H_2} , моль/л	r , $\frac{\text{моль}}{\text{с} \cdot \text{м}^2}$	$\ln r$	$\ln C_{H_2}$ або $\ln C_{O_2}$

Де h_{H_2} – висота піка водню на хроматограмі, X , % – ступінь перетворення, ΔC_{H_2} – концентрація водню, що перетворилась під час реакції моль/л, r – швидкість реакції, $\frac{\text{моль}}{\text{с} \cdot \text{м}^2}$.

Ступінь перетворення X , %, ΔC_{H_2} , r розраховують як із роботі П1, враховуючи, що $C_{H_2}^0 = 1$ %.

Робота № 2 Дослідження каталітичної активності та кінетичних закономірностей реакції окиснення монооксиду вуглецю на гетерогенізованому комплексі

Мета роботи. Одержати гетерогенізований на носії металокомплекс платинового металу та дослідити його властивості фізико-хімічними методами. Вивчити залежність швидкості реакції окиснення монооксида вуглецю від температури та визначити залежність швидкості реакції від концентрації монооксида вуглецю та кисню, встановити порядок реакції за CO та O_2 .

Порядок роботи

I. Синтез та дослідження закріпленого металокомплексу. Синтез та дослідження закріпленого металокомплексу проводять як описано в роботі №1.

II. Визначення каталітичної активності та кінетичних закономірностей реакції окиснення водню. Каталітичну активність гетерогенних металокомплексів та кінетичні закономірності реакції окиснення водню вивчають в кінетичній установці проточного типу при атмосферному тиску. Схема установки наведена в роботі на Рис 5.1. Склад реакційної суміші: 1 % CO, 20 % O₂, 79 % He (газ-розріджувач), швидкість реакційної суміші: 100 мл/хв. Склад суміші та швидкість потоку встановлюють за калібровками капілярів.

1. Продувають робочу частину установки сумішшю для встановлення її стаціонарного складу (20–30 хв.).

2. Зразок каталізатора (0,5 г) розміщують у проточному реакторі 10 між двома шарами склотканини. Маншон з термopарою (хромель-копель) розміщують у середині шару каталізатора.

3. Продувають реактор газовою сумішшю.

4. У режимі підвищення температури аналізують кількість кисню, монооксиду вуглецю та CO₂ у реакційній суміші.

5. Одержані дані записують у таблицю, розраховують ступінь перетворення (X) та швидкість реакції (r), будують графік $X - T$.

мВ	$t, ^\circ\text{C}$	T, K	$1/T, \text{K}^{-1}$	$h_{\text{CO}}, \text{мм}$	Δh_{CO}	$X, \%$	$\Delta C_{\text{CO}}, \text{моль/л}$	$r, \frac{\text{моль}}{\text{с} \cdot \text{м}^2}$	$\ln r$

Де h_{CO} – висота піка монооксиду вуглецю на хроматограмі, X – ступінь перетворення, ΔC_{CO} – концентрація монооксиду вуглецю, що перетворилась під час реакції, r – швидкість реакції.

Розрахунки

1. Розрахунки ступеня перетворення CO в CO₂, $X, \%$.

$\Delta h_{\text{CO}} = h_0 - h_{\text{CO}}$, h_0 – висота піка монооксиду вуглецю до початку реакції.

$$X, \% = (\Delta h_{\text{CO}}/h_0) \cdot 100 \%$$

2. Розрахунки ΔC_{CO}

При концентрації C^0_{CO} у реакційній суміші 2 %:

2 мл. міститься в 100 мл. суміші, а в 1000 мл. – 20 мл.

1 моль CO складає 22,4 л

C_{CO} моль – 20 мл

C_{CO} становить $8,92 \cdot 10^{-4}$ моль,

Знаходження концентрації ΔC_{CO} , що перетворився під час реакції. При ступені перетворення 20%:

$8,92 \cdot 10^{-4}$ моль/л. складає 100 %

у моль/л. – 20 %

ΔC_{CO} становить $1,78 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

3. Розрахунок швидкості реакції проводять за формулою: $r = \frac{\Delta C_{\text{CO}} \cdot U}{g \cdot S_{\text{г\ddot{e}o}}}$.

III. Вивчення залежності швидкості реакції окиснення водню від складу реакційної суміш.

1. Наважку каталізатора (1 г) розміщують у безградієнтному реакторі у камері з сітчастим дном.

2. Згідно з результатами роботи II, на кривій залежності ступеня перетворення CO від температури, вибирають інтервали температур для визначення порядків реакції за монооксидом вуглецю та киснем.

3. При визначенні порядку реакції за монооксидом вуглецю концентрації CO змінюють від 0,5 % до 2 % об., концентрація другого компонента – кисню при залишається постійною і дорівнює 10 % об. Користуючись калібровками капілярів, встановлюють такі концентрації реакційної суміші:

1. 0.5 % CO, 10 % O₂, 89,5 % He.

2. 1 % CO, 10 % O₂, 89 % He.

3. 1.5 % CO, 10 % O₂, 85,5 % He.

4. 2 % CO, 20 % O₂, 88 % He.

2. При визначенні порядку реакції за киснем концентрації O₂ змінюють в інтервалі 2 % – 10 % об., концентрація другого компонента – монооксиду вуглецю постійна і дорівнює 2% об. Для визначення порядку реакції за киснем склад реакційної суміші такий:

1. 2 % CO, 2 % O₂, 96 % He.

2. 2 % CO, 5 % O₂, 93 % He.

3. 2 % CO, 7 % O₂, 91 % He.

4. 2 % CO, 10 % O₂, 98 % He.

3. При постійній температурі аналізують кількість CO₂, що утворився під час перебігу реакції (площа піка (*S*) на хроматограмі) та кількість CO у циклі безградієнтного реактора.

4. Результати експерименту заносять у таблицю, розраховують швидкість реакції (*r*). Будують графіки: $r - C_{CO}$, $\ln r - \ln C_{CO}$ або $r - C_{O_2}$ та $\ln r - \ln C_{O_2}$.

C_{O_2} або C^0_{CO} , %	C_{O_2} або C_{CO} , моль/л	h_{CO}	C_{CO} або C_{O_2} , моль/л в циклі реактора	S , мм	C_{CO_2} , моль/л	r , $\frac{\text{моль}}{\text{с} \cdot \text{л}^2}$	$\ln r$	$\ln C_{CO}$ або $\ln C_{O_2}$

де C_{CO} , % та C^0_{CO} , моль/л – початкова концентрація монооксиду вуглецю, h_{CO} – висота піка CO на хроматограмі, C_{CO} – концентрація CO у циклі реактора, S – площа піка діоксиду вуглецю, C_{CO_2} – концентрація діоксиду вуглецю, що утворився під час реакції, r – швидкість реакції.

Розрахунки

1. C^0_{CO} розраховують як в роботі I.

2. C_{CO} знаходять за калібруванням хроматографа згідно висоті піка h_{CO} на хроматограмі.

3. Площу піка CO_2 (S) визначають як добуток його ширини на $\frac{1}{2}$ висоти піка: $S = \frac{1}{2} h \cdot d$.

4. Концентрація CO_2 (C_{CO_2}), що утворився під час реакції, розраховують за калібровкою хроматографа за CO_2 згідно величині S_{CO_2} .

$$C_{\text{CO}_2} = S \cdot K, K - \text{коефіцієнт, дорівнює } 8,68 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

5. Розрахунок швидкості реакції: $r = \frac{\Delta C_{\text{CO}_2} \cdot U}{g \cdot S_{\text{пит}}}$

U – швидкість потоку реакційної суміші л/с, $1,67 \cdot 10^{-3}$ л/с; g – наважка каталізатора, г. $S_{\text{пит}}$ – питома поверхня каталізатора, $\text{м}^2/\text{г}$, $r - \frac{\text{моль}}{\text{с} \cdot \text{м}^2}$.

8. МОДИФІКУВАННЯ ПОВЕРХНІ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ

8.1. Особливості структури активованого вугілля

Активоване вугілля (АВ), як це відзначається в основній частині публікацій, за своєю структурою належить до групи мікрокристалічних різновидів вуглецю. Хоча графітові кристаліти, що входять до складу АВ, складаються із площин довжиною 2–3 нм, утворених шестичленними кільцями, типова для графіта взаємна орієнтація окремих площин ґратки порушена. Це означає, що в активованому вугіллі шари неупорядковано зсунуті один відносно одного і не співпадають в напрямку, перпендикулярному площині шарів (рис. 8.1). Відстань між шарами як правило більша, ніж у графіта (0,3354 нм) і складає від 0,334 до 0,365 нм. Діаметр структурного елемента, що міститься в одній площині складає 2,0–2,5 нм, а іноді й більше. Висота пачки шарів дорівнює 1,0–1,3 нм.

Таким чином, графітові кристаліти в активованому вугіллі містять 3–4 паралельні вуглецеві шари.

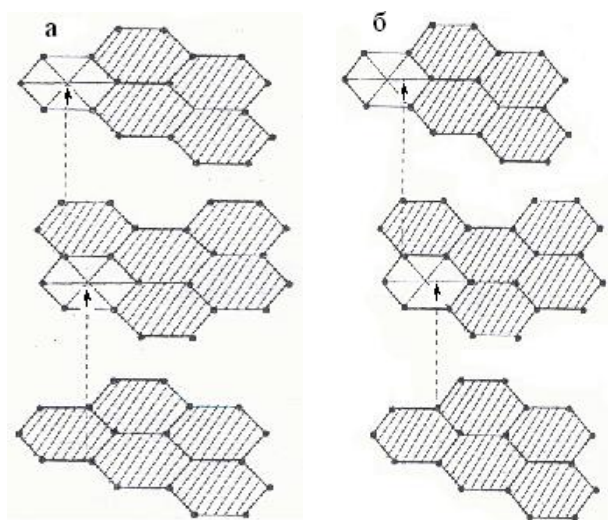


Рис. 8.1. Структура графітових шарів:
а – впорядкована структура в графіті;
б – невпорядкована структура у мікрокристалічному активованому вугіллі.

Відповідно до цього розрізняють макропористе активоване вугілля, яке, однак, завжди містить мікропори, і мікропористе активне вугілля, яке крім мікропор може включати і великі пори. Нижче приведений (табл.8.1) типовий розподіл пор в активованому вугіллі:

Таблиця 8.1. Розподіл об'єму пор (мл/г) в активованому вугіллі

Тип вугілля	Мікропори $D < 2$ нм	Мезопори $D = 2 \div 50$ нм	Макропори $D > 50$ нм
Макропористе активоване вугілля	0,1–0,2	0,6–0,8	0,4
Мікропористе активоване вугілля	0,6–0,8	0,1	0,3
Активний кокс	0,1	0,1	0,1
Вуглецеве молекулярне сито	0,25	0,05	0,1

Питома поверхня є специфічною характеристикою кожного типу вуглецевих матеріалів (ВМ). Хоча діапазони цієї характеристики перекриваються, за відомою питомою поверхнею можна встановити тип вугільного носія (табл.8.2):

Завдяки присутності елементів впорядкованої графітної структури, активоване вугілля характеризується помітною електричною провідністю.

Частково вона зростає при збільшенні температури активування, внаслідок видалення поверхневих кисневмісних сполук, що є ізоляторами.

Розподіл пор за радіусами у різних видах активованого вугілля може бути досить різноманітним.

Таблиця 8.2. Питома поверхня різних вуглецевих матеріалів

Тип вугілля	Питома поверхня, м ² /г
Графіт (природний)	0,1–20
Графіт (синтетичний)	0,3–25
Графітована сажа	20–100
Сажа	70–250
Деревне вугілля	300–900
Торф'яне вугілля	350–1000
Кам'яне вугілля	300–1000
Вугілля із шкаралупи горіхів	700–1500
Вугілля з нафтового коксу	1500–3000

До складу ВМ окрім атомів вуглецю входять гетероатоми, зокрема, кисень. У АВ, що отримане з сировини, збагаченої на кисень, вміст останнього дуже високий (до 20-30%).

Дослідженню впливу гетероатомів на властивості ВМ приділяється значна увага, оскільки введення гетероатомів суттєво змінює структуру та хімічні властивості поверхні ВМ, що, в свою чергу, дозволяє створювати матеріали з заданими адсорбційно-каталітичними властивостями.

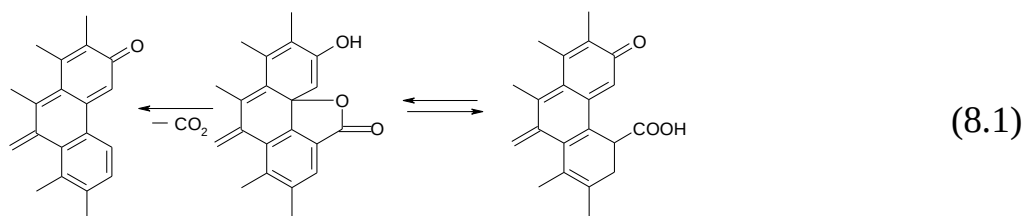
8.2. Окиснення поверхні активованого вугілля та властивості поверхневих кисневмісних груп

Окиснення є одним з найбільш розповсюджених методів обробки поверхневого шару АВ. Використовуючи окиснення АВ, намагаються не лише змінювати величину питомої поверхні та пористу структуру, а й вивчати вплив будови і концентрації поверхневих кисневмісних комплексів на хімічні та адсорбційні властивості активованого вугілля.

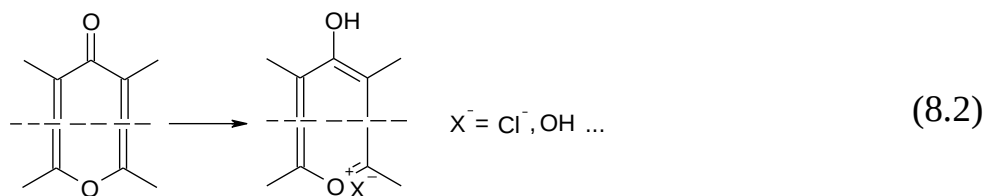
Кисневі групи (комплекси) активованого вугілля, так звані поверхневі оксиди, сильно впливають на полярні властивості поверхневого шару АВ. Збільшення полярності поверхні АВ веде до інтенсивної адсорбції парів води і одночасного зменшення поглинання неполярних газів чи парів.

Утворені при низьких ($<250\text{--}300^\circ\text{C}$) температурах поверхневі оксиди мають основний характер і нейтралізують кислоту у кількості, що еквівалентна поглиненому кисню.

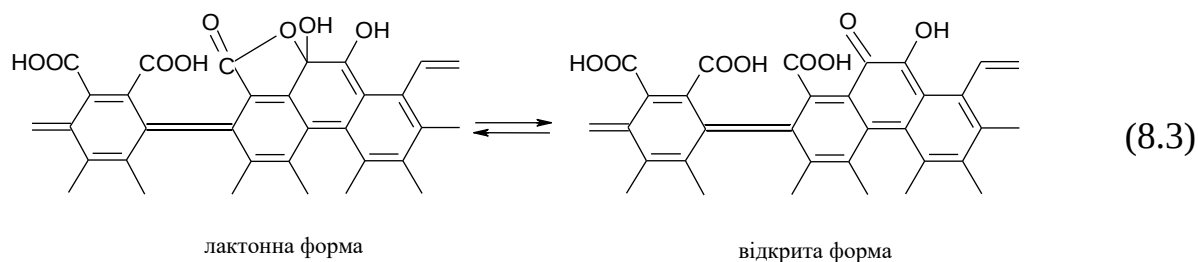
Значно частіше АВ утворює поверхневі оксиди з кислотними властивостями, формування яких відбувається при взаємодії АВ або з киснем при високій температурі ($300\text{--}500^\circ\text{C}$), або з іншими окисниками – азотною кислотою, пероксидом водню, хлором, озоном, перманганатом калію тощо. Бьому зі співробітниками вдалось методом титрування розчинами бікарбонату натрію, карбонату натрію, їдкого натру та етилату натрію визначити концентрації функціональних груп різної кислотності у поверхневому шарі АВ. За допомогою реакції з діазометаном, естерифікації метанолом та інших реакцій вдалось визначити хімічну структуру цих функціональних груп. Були знайдені карбоксильні групи, гідроксильні групи лактонного типу, фенольні, гідроксильні та карбонільні групи, які часто присутні в еквівалентних кількостях.



На основі цих досліджень Бьомом були запропоновані наступні структури основних (8.2)* та кислотних (8.3) поверхневих оксидів:



*Штрихова лінія означає, що карбонільна група та група піронового типу зв'язані не єдиним бензольним кільцем, а через резонансну систему π -електронів по краях розміщених одна над одною графітових площин.



Як свідчать літературні дані, окиснення у газовій фазі збільшує концентрацію гідроксильних та карбонільних груп. Окиснення за допомогою HNO_3 надає поверхневому шару АВ найбільш кислі властивості в основному за рахунок виникнення значної кількості карбоксильних груп у поверхневому шарі (табл. 8.3): Також було встановлено, що зі збільшенням температури та концентрації окисника зменшується питома поверхня та об'єм пор, а їх середня довжина зростає внаслідок руйнування їх стінок.

Таблиця 8.3. Поверхнева концентрація кисневмісних груп залежно від концентрації азотної кислоти

Зразок	Концентрація кисневмісних груп (мкекв/г)			
	Карбоксильна	Фенольна	Карбонільна	Лактонна
КАВ	0,078	0,370	0,628	0
КАВ- HNO_3 (1,7н)	0,842	0,664	2,32	0,196
КАВ- HNO_3 (2,9н)	1,430	0,795	2,531	0,650

Тому, завдяки окисненню АВ різними окисниками при різних умовах з'являється можливість змінювати пористу структуру, величину питомої поверхні, створювати в поверхневому шарі певні типи кисневмісних поверхневих груп, що можуть бути заміщені на інші групи у подальшому синтезі.

8.3. Модифікування активованого вугілля гетероатомами хлору, азоту та сірки

При проведенні систематичного дослідження реакції хлорування АВ, було встановлено, що максимальна кількість хлору може бути введена в поверхневий шар АВ при температурі понад 450°C , а ступінь перебігу реакції

залежить від природи активованого вугілля, зокрема, від концентрації поверхневого кисню та водню. При контакті АВ з газовою фазою, що містить елементарний хлор, утворюються гомеоплярні сполуки з міцним ковалентним зв'язком вуглець-хлор, що розривається при термічній обробці у вакуумі при температурах, вищих 1000°C. Здатність до утворення зв'язку вуглець-галоген при обробці АВ в газовій або рідкій фазі зростає в ряду $I < Br < Cl$.

Велика частка прищепленого хлору є інертною і лише невелика його кількість гідролізує при кип'ятінні з 2,5 м NaOH. Така сама залежність спостерігається і при взаємодії хлорованих зразків активованого вугілля з аміаком.

Азотовмісне АВ отримують або з матеріалів, до складу яких входить азот, або шляхом взаємодії окисненого вугілля з HCN, NH_3 , діазометаном або диметиламіном. Природною сировиною для одержання азотовмісних ВМ є деякі сорти лігніту, антрацитів, бурого вугілля, торфу тощо.

Використання полімерних матеріалів, що містять азот (сечовинні, формальдегідні, та меламінні смоли, вінілпіридинові полімери тощо) як сировини для одержання ВМ, дозволяє, змінюючи склад полімеру, тривалість та температуру його обробки, змінювати частку азоту (від 0,8 до 20%) в кінцевому продукті. Азотовмісні ВМ отримують також з полімерних матеріалів типу поліакрилонітрилу та його кополімерів, змішаних з різними, в тому числі азотовмісними мономерами, акриловою, метакриловою кислотою, поліакрилонітрилом, вінілацетатом, акриловим етером, полівінілпіролідом, полівініловим спиртом, акриламідом, вінілхлоридом та іншими органічними сполуками. Карбонізують також суміші органічних речовин, наприклад, бензойної кислоти та цукру з сечовиною, хлористого амонію з целюлозою та ін.

Модифікування ВМ азотовмісними газами здійснюється при високих (600-900°C) температурах. Азот-вуглецеві комплекси є термічно стабільними і хімічно зв'язаний азот видаляється при 900-1200°C, переважно у вигляді N_2 з невеликими домішками HCN, диціану та аміаку. В одержаних матеріалах було виявлено пірольні, піридинові, пиридонові, амідоксильні, пиридоксильні стани

азоту, аміно-, нітро, нітросо- та ціаногрупи. Стан та відносна кількість цих груп залежить від умов термообробки, що доведено методом РФЕС в роботі (рис.8.2).

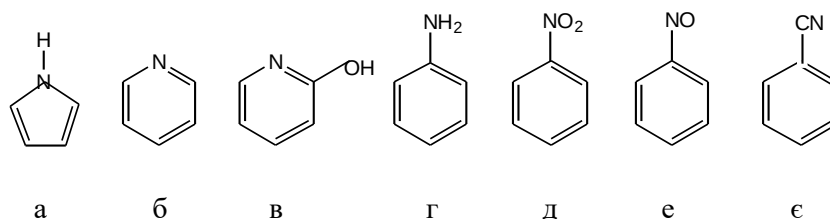


Рис. 8.2. Можливі стани атомів азоту на вугільній поверхні.

Сірка, подібно кисню, водню та азоту, майже завжди присутня у вуглецевих адсорбентах, потрапляючи в адсорбент з вихідної сировини або на різних стадіях синтезу ВМ. Залежно від сировини і кількості сірки у вихідних матеріалах, її вміст в кінцевих продуктах змінюється від 0 до 1 %. Розрізняють неорганічну сірку, що міститься у вуглецевих адсорбентах в елементарному стані або у вигляді сполук з металами та органічну, що міститься у вигляді поверхневих груп.

Сполуки сірки з неспареними спіновими центрами є характерною особливістю реакції вуглецю з парами сірки, що підтверджує значне зв'язування сірки тіоефірними та дисульфідними зв'язками по краях вуглецевих шарів з утворенням гетероциклічних структур. Крім такого виду структур можливе утворення сульфідних містків між шарами конденсованого вуглецю, що узгоджується з літературними даними по зв'язуванню сірки аморфними вуглецевими матеріалами (рис. 8.3).

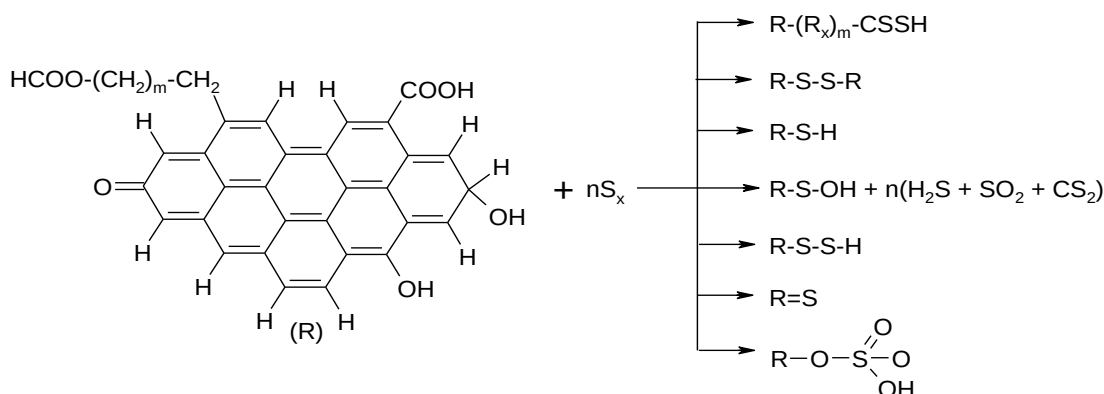


Рис. 8.3. Утворення поверхневих сполук сірки та вуглецю при модифікації вуглецевих адсорбентів парами сірки.

Перспективним є синтез вуглецевих матеріалів з високою концентрацією сульфогруп. Ці сірковмісні матеріали отримують шляхом неповної карбонізації сульфоароматичних вуглеводнів. Ароматичні тверді сульфокислоти можуть бути легко синтезовані нагріванням ароматичних сполук, таких як нафталін, в сірчаній кислоті при 200-300°C. Далі сульфовані ароматичні сполуки неповністю карбонізуються, що призводить до утворення твердого зразка з номінальним складом $\text{CH}_{0,35}\text{O}_{0,3}\text{S}_{0,14}$. Встановлено, що концентрація закріплених сульфогруп складає 4,9 ммоль/г. Дослідження показують, що отриманий матеріал є аморфним вуглецем, не є провідником електронів і складається з поліциклічних ароматичних вуглецевих пластин із закріпленими SO_3H -групами, які діють як сильна тверда кислота з високою концентрацією кислотних центрів. Отриманий матеріал за всіма показниками хімічної та термічної стабільності не поступається перфторсульфованим іономерам. Недоліком цього каталізатора є те, що він є досить пухким матеріалом, і його ароматичні фрагменти вимиваються в рідкофазних реакціях при температурах, вище 100°C; у випадках використання як ПАР жирних кислот його каталітична активність швидко втрачається.

Вуглецеві сірковмісні матеріали можуть використовуватися як каталізатори для виробництва біопалива з рослинної олії. Цей матеріал отримували шляхом сульфування неповністю карбонізованих природних органічних матеріалів таких як цукор, крохмаль або целюлоза. Каталізатор є чорним аморфним порошком, що нерозчинний у воді, метанолі, бензолі, гексані, N,N-диметилформаміді і олеїновій кислоті, навіть при температурі кипіння. Одержаний каталізатор має досить високу стабільність і може бути регенерований, його активність помітно переважає активність інших твердих кислотних каталізаторів, що застосовуються у виробництві біопалива переестерифікацією олеїнової та стеаринової кислот рослинних олій. Структурний аналіз показав, що в синтезованих зразках атоми вуглецю знаходяться переважно в sp^3 -гібридизованому стані за виключенням невеликих

ділянок конденсованих ароматичних кілець і містить гідроксильні, карбоксильні та $-\text{SO}_3\text{H}$ групи (рис. 8.4).

Одержані також сірковмісні матеріали на основі вуглецевих нанотрубок. В результаті обробки нанотрубок концентрованою сірчаною кислотою при високій (250°C) температурі відбувається їх сульфонування. Утворюється сильний протонний кислотний каталізатор, що характеризується високою каталітичною активністю в реакціях естерифікації і є альтернативою нерегенерованим та важким для розділення рідким кислотним каталізаторам.

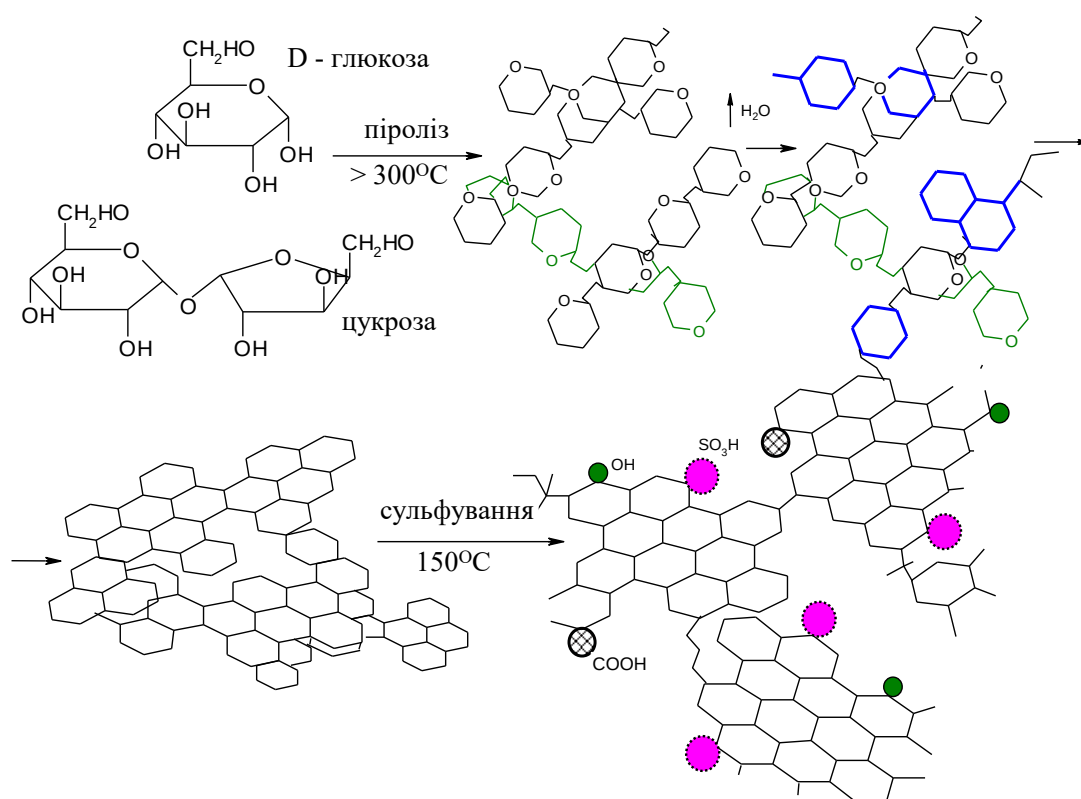


Рис. 8.4. Схема приготування із цукрози та D-глюкози твердого каталізатора для отримання біодизелю.

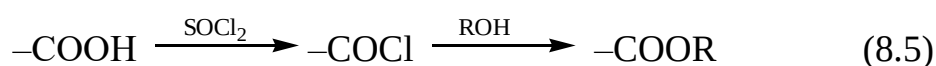
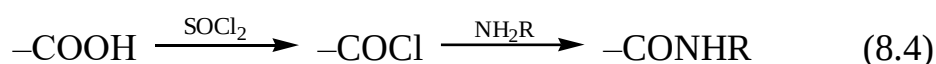
Для порівняння за цією методикою було також оброблено концентрованою сірчаною кислотою активоване вугілля, отримане із оливкових кісточок. Встановлено, що концентрація кислотних центрів на оброблених сірчаною кислотою нанотрубках ($1,90$ ммоль/г) значно перевищує цей самий показник для активованого вугілля. Функціоналізовані нанотрубки проявляють досить високу термічну стійкість при температурі до 230°C . Каталітична активність

отриманих систем досліджувалась в реакції етерифікації, яка проводилась в суміші метанолу та оцтової кислоти при 55°C на протязі 1 год з використанням 20 мг вуглецевих нанотрубок як каталізатора. Встановлено, що активність сульфованих нанотрубок є в три рази більшою, ніж активність сульфованого активованого вугілля та нанотрубок, оброблених азотною кислотою, і залишається сталою навіть після триразової їх регенерації.

8.4. Модифікування поверхні активованого вугілля органічними групами

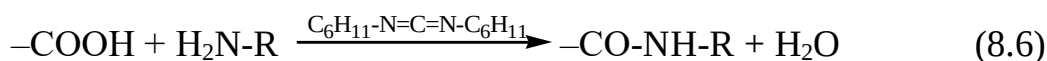
Хімічні методи модифікування поверхні вуглецевих матеріалів базуються на різноманітних реакціях органічного синтезу. Найбільш розповсюдженим методом хімічного прищеплення модифікаторів до поверхні є її попередня силанізація. При модифікуванні вуглецевої поверхні можуть бути використані органосилани, такі як алкіламіни, хлоркислоти та похідні піридину. Отримані активні центри після силанізації використовують для наступного прищеплення різноманітних активних груп чи комплексів.

Ще один із засобів модифікування вуглецевих матеріалів – реакція з тіонілхлоридом або ацетилхлоридом з проміжним утворенням хлорангідридів:

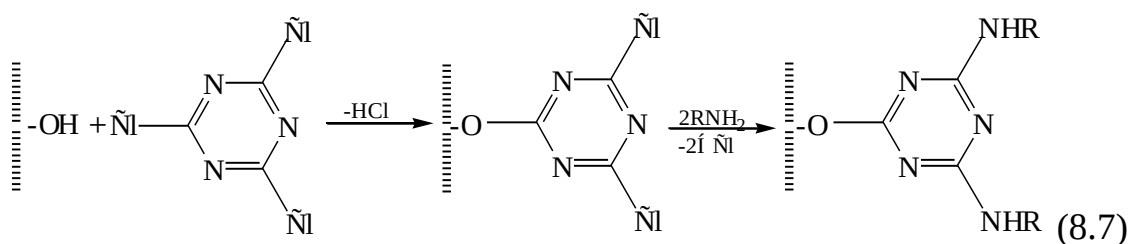


Активні групи вводять реакціями з амінами (8.4) або спиртами (8.5). Цю методику було використано для виготовлення різних модифікованих матеріалів з піридиновими та порфіриновими лігандами.

Для модифікування поверхні АВ органічними групами використовують також заміщення вільних карбоксильних груп на аміно групи у присутності карбоїмідів, зокрема дициклогексилкарбоїмиду (8.6):



За допомогою такої реакції можливе прищеплення бензидину, 4-амінометилпіридину і тетра(амінофеніл)порфірину. Провести заміщення по гідроксильним і карбонільним групам можна за допомогою ціанурхлориду як зв'язуючого агента за такою схемою (8.7).

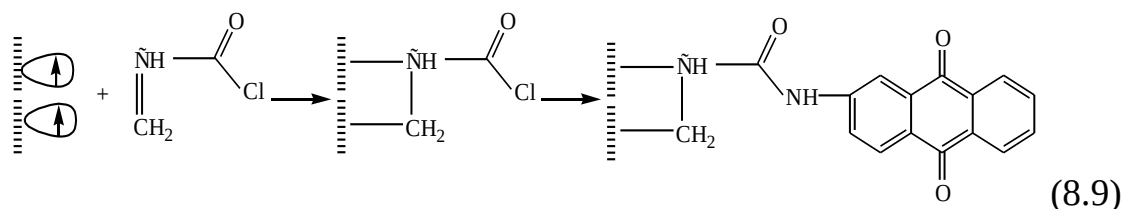


Такі зразки використовують в рідинній хроматографії, або в енантіоселективному окисненні, або у відновленні на вуглецевих електродах.

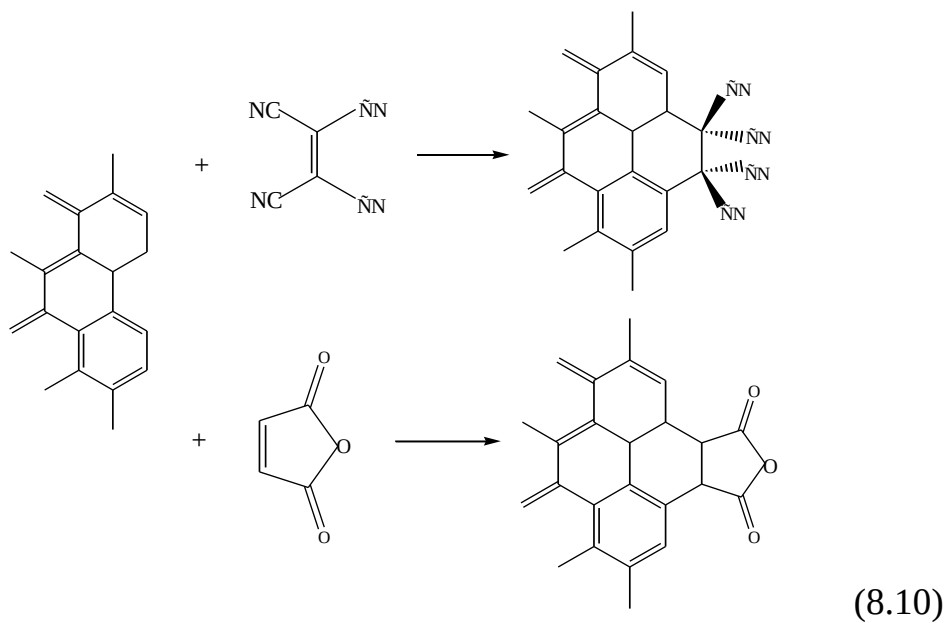
Органічні аміни можуть бути іммобілізовані на поверхні вуглецевих плівок при кімнатній температурі за рахунок взаємодії нуклеофільної молекули аміну з подвійним вуглецевим зв'язком на поверхні АВ (8.8):



Після прожарювання при $T=1000^\circ\text{C}$ з метою видалення всіх поверхневих груп на поверхні АВ існують центри, здатні до приєднання органічних молекул. Встановлено, що це вільнорадикальні та електроноакцепторні центри на яких може відбуватися хемосорбція ізооктану, циклопентадієну, акрилхлориду та акрилметильного естеру. Етилен і пропілен хемосорбуються в менших кількостях. Після попередньої взаємодії з акрилхлоридом до поверхні АВ може бути приєднаний 2-аміноантрахінон (8.9):



На поверхні АВ можна провести реакцію Дільса-Альдера з прищепленням малеїнового ангідриду та тетраціанетилену за такою схемою:



9. КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ

Поряд з оксидними матеріалами вуглецеві носії широко використовують в каталізі. Застосування вуглецевих матеріалів обумовлено їх великою питомою поверхнею та хімічною інертністю, зокрема, стійкістю в сильно лужному або кислому середовищі. Вуглецеві матеріали прискорюють як різні окисно-відновні реакції: окиснення органічних та неорганічних сполук, розкладання нестійких кисневмісних речовин, так і кислотно-основні, в механізмі яких головну роль відіграють процеси переносу протонів від каталізатора до субстрату і навпаки: естерифікацію, гідроліз, дегідратацію, алкілування, ізомеризацію тощо.

До основних факторів, що визначають каталітичні властивості вугілля можна віднести такі:

- наявність функціональних груп ($-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $=\text{NH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$ та ін.) на поверхні, їх відносні концентрації;
- наявність гетероатомів в поверхневих сполуках (N, P, S, іонів металів, що заміщують іони водню в поверхневих групах);
- будова вуглецевої матриці, електропровідність ВМ;
- структурно-сорбційні характеристики вугілля.

9.1. Застосування вуглецевих матеріалів в окисно-відновному каталізі

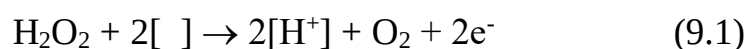
Аморфна структура АВ обумовлює можливість існування на поверхні великої кількості ненасичених валентностей, особливо по краях гексагональних сіток, які ведуть себе подібно структурним дефектам. Такі місця є активними центрами в каталітичних процесах. Завдяки наявності системи π -електронів каталітичну активність здатні проявляти і самі площини графітових шарів. Матеріали, що характеризуються більшою роботою виходу електрону (окиснене вугілля), мають значно меншу каталітичну активність.

На поверхні АВ можна стабілізувати різноманітні сполуки металів, що є активними компонентами каталізаторів. АВ з нанесеними на них платиною, паладієм, родієм, кобальтом, нікелем, міддю та іншими металами каталізує реакції відновлення, окиснення, гідрування та дегідрування, карбонілювання, дейтерообміну та інші реакції. В системах платинові метали – d-елементи вугілля використовують як каталізatori розкладу, гідрокарбонілювання та гідрогенолізу. Природні ферменти, їх аналоги, комплексні сполуки, а також речовини, що моделюють активні групи ферментів, суттєво змінюють свою активність при адсорбції на вуглецевій поверхні, причому зростання каталітичної активності автори пов'язують не лише з вигідною орієнтацією сорбованих молекул ферменту, а й із взаємним впливом лігандів (в тому числі поверхні) в проміжному активному комплексі.

Модельними реакціями для вивчення каталізаторів на основі ВМ є гідрогенізація та м'яке окиснення органічних сполук, а також реакції розкладання пероксидів. Розглянемо особливості перебігу розкладання пероксиду водню та окиснення аскорбінової кислоти за участю ВМ.

Пероксид водню є перспективним окисником для руйнування органічних забруднювачів. Процес окиснення за допомогою пероксиду водню відбувається легко, якщо застосовувати каталізатори: метали, солі та оксиди металів. Каталітична активність оксидів металів зменшується в ряду: $\text{MnO}_2 > \text{Co}_3\text{O}_4 > \text{NiO} > \text{Cu}_2\text{O} > \text{V}_2\text{O}_5 > \text{CuO}$, Fe_2O_3 , $\text{Cr}_2\text{O}_3 > \text{CaO} > \text{MnO} > \text{ZnO} > \text{TiO}_2$. Відмічається порівняно висока активність оксидів лужноземельних металів і PbO та низька активність Al_2O_3 і SiO_2 .

Активним каталізатором розкладання H_2O_2 є платинові метали, для яких запропонована електронна схема механізму каталізу. При взаємодії пероксиду водню з акцепторними центрами поверхні металу відбувається утворення O_2 та H^+ за схемою:



На донорних центрах молекула H_2O_2 перетворюється в ОН-групи:



Далі відбувається швидка іонна реакція між $[\text{H}^+]$ та $[\text{OH}^-]$. Процеси (9.1) і (9.2) взаємозв'язані, перебігають спряжено: електрони, що утворюються в процесі (9.1), через решітку металу переходять до молекули H_2O_2 , яка вступає в реакцію (9.2). Таке спряження прискорює каталітичний процес.

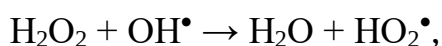
Відомим каталізатором для розкладання пероксиду водню є активоване вугілля. Серед факторів, які впливають на швидкість розкладання H_2O_2 у присутності вуглецевих матеріалів, виділяють величину питомої поверхні та розмір пор. Це пов'язано з впливом дифузійних факторів та можливості транспорту молекул пероксиду до поверхні, а також з відводом продуктів та проміжних частинок реакції від поверхні.

При вивченні взаємодії в системі активоване вугілля - H_2O_2 відмічено збільшення інтенсивності розкладання H_2O_2 в присутності ВМ, що мають

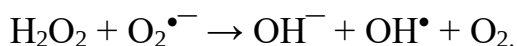
розвинуту макро- і мезопористість, а також при знаходженні на поверхні зв'язаних атомів заліза та азоту.

Вирішальний вплив на каталітичну активність вугілля має природа його поверхневих груп. Формування на поверхні кисневмісних поверхневих груп (фенольних, карбоксильних, лактонних та інших), що мають кислотні властивості, призводить до зменшення швидкості гетерогенного розкладання H_2O_2 , а наявність груп з основною природою (хромено- та піроноподібних), навпаки, збільшує швидкість розкладання H_2O_2 в порівнянні з вихідним зразком. Одержані дані з активності, можливо, обумовлені схильністю поверхні до адсорбції пероксиду водню і десорбції продуктів та вибірковістю утворення на ній активного комплексу.

Присутність певних функціональних груп на поверхні впливає також на механізм розкладання H_2O_2 , який включає утворення проміжних радикальних частинок. Згідно одержаних даних, спочатку відбувається взаємодія аніону пероксиду з поверхнею з утворенням гідроксил-радикалу, що запускає радикальний процес:



Далі супероксид-радикал $\text{O}_2^{\bullet-}$ продовжує ланцюгову реакцію:



Перебігу цього процесу сприяють поверхневі групи з основною природою.

Зменшення каталітичної активності твердих каталізаторів з кислотними поверхневими групами пов'язано зі складністю адсорбції на поверхню молекул пероксиду водню з участю цих груп, а також з підкисленням реакційного середовища в безбуферних умовах, що призводять до стабілізації H_2O_2 .

Особливістю каталітичного розкладання H_2O_2 з участю вугілля та графіту є подібність механізму електронній схемі (9.1)-(9.2), що спостерігається для найбільш активних металів.

Високу каталітичну активність в розкладанні пероксиду водню мають нанесені на ВМ платинові метали та комплексні сполуки. Дослідження каталітичної активності метал-нанесених вуглецевих систем на основі комплексів Co(II) , Ni(II) , Cu(II) , Ag , Pd(II) , Rh(III) показали, що найбільшу активність в реакції розкладання пероксиду водню проявляє зразок з нанесеним родієвим комплексом.

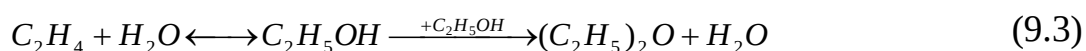
Переваги використання комплексних сполук у каталізі детально розглянуті в розд. 1. Слід також зазначити, що нанесення комплексних сполук на поверхню ВМ суттєво стабілізує ці сполуки і перешкоджає їх руйнуванню в процесі реакції.

9.2. Каталітичні властивості активованого вугілля у кислотно-основних реакціях

Прискорення у присутності вугілля реакцій кислотно-основного типу пов'язано головним чином з їх іонообмінними функціями. Відомо, що звичайне, активоване при високій температурі вугілля, проявляє в основному аніонообмінні властивості. Останні зростають, якщо на вуглецевій поверхні існують основні, наприклад, азотовмісні групи на поверхні або в структурі вугілля. Якщо вугілля оброблене окисниками, внаслідок чого його поверхня покрита різними протогенними групами $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$ тощо, то таке окиснене вугілля проявляє виражені катіонообмінні властивості і має каталітичну активність в реакціях кислотно-основного типу. Активоване вугілля-аніонообмінник, що не містить таких груп, у реакціях такого типу практично не активне. Характерною особливістю окисненого вугілля, як кислотно-основного каталізатора, що відрізняє його від, наприклад, звичайних карбоксильних катіонітів є підвищена протогенність його поверхневих кислотних груп, зв'язана з уявленнями про те, що ці групи приєднані до поверхні вугілля, яка є провідником.

Можливість проведення парофазних реакцій при високій температурі (300-400°C) є однією з найважливіших переваг вуглецевих каталізаторів перед кислотними каталізаторами на основі катіонообмінних смол, процеси на яких внаслідок невисокої термостійкості останніх проводять, як правило, при температурах до 100°C.

Відщеплення води від спиртів (та взагалі від гідроксилвмісних сполук) може відбуватись у двох напрямках – внутрішньо- і міжмолекулярне. На прикладі етанолу це можна представити так (9.3):



Гідратація перебігає з виділенням тепла, отже утворенню спирту сприяє зниження температури. Дегідратації, навпаки, сприяє нагрівання. При цьому для алкенів різної будови відмінності в термодинаміці розглянутих реакцій незначні.

Як показує стехіометрія реакцій, на їх рівновагу можна впливати, змінюючи тиск. Внутрішньомолекулярній дегідратації сприяє понижений або звичайний тиск. Гідратації алкенів, навпаки, сприяє високий тиск, що збільшує рівноважний ступінь конверсії алкена.

Всі розглянуті реакції гідратації-дегідратації належать до процесів, що каталізуються кислотами. Типовими каталізаторами цих процесів є нанесена фосфорна кислота, полівольфрамова кислота, сульфокатіоніти, оксид алюмінію, сірчана кислота, фосфати (наприклад, $CaHPO_4$) та інші.

Рівновага гідратація – дегідратація мало залежить від будови алкenu та спирту, тому ряд реакційної здатності алкенів до гідратації повинен відповідати аналогічному ряду спиртів за їх здатністю до дегідратації: третинний > вторинний > первинний. Ця здатність особливо росте у β-кето- та β-нітроспиртів, електронноакцепторні групи яких підвищують кислотність атомів водню, що знаходяться при сусідньому з НО-групою атомі вуглецю.

При дослідженні каталітичної дії оксидів металів на прикладі пентанолу-2 показано, що Al_2O_3 , MoO_3 , TiO_2 , ZrO_2 , V_2O_5 та ThO_2 прискорюють головним чином реакцію дегідратації, тоді як BaO , CaO , MgO , ZnO , CdO , In_2O_3 каталізують переважно дегідрування спирту.

При вивченні дегідратації ізопропанолу на волокнистому сульфокатіоніті К-1, що одержаний кополімеризацією стиrolу та дивінілбензолу на поліпропіленовому штапельному волокні з подальшим сульфуванням концентрованою сірчаною кислотою, в порівнянні з промисловим гранульованим сульфокатіонітом КУ-2. Було встановлено, що дегідратації ізопропілового спирту на сульфокатіоніті К-1 починається при досить низьких температурах – 85-90°C. Питома активність волокнистих катіонітів в 4-6 разів більша за активність промислового гранульованого катіоніту КУ-2, що пов'язано із зниженням впливу внутрішньодифузійних ускладнень на волокнистих зразках порівняно з гранульованими. Питома активність іонітів суттєво зменшується зі зростанням обмінної ємності від 0,6 до 2,2 мг-екв/г, при подальшому збільшенні обмінної ємності спостерігається незначне зниження активності каталізаторів. Незважаючи на досить високу каталітичну активність волокнистого сульфокатіоніту, основним недоліком Н-форми іоніту є невисока термічна стабільність. Деградація функціональних груп сульфокатіоніту з утворенням SO_2 відбувається вже при температурах 110-150°C, збільшення обмінної ємності катіоніту сприяє окиснювальній деструкції.

При каталізі реакцій гідратації-дегідратації за допомогою сульфокатіонітів було знайдено таке кінетичне рівняння (9.4):

$$r = \frac{kC_{cn}}{1 + K_{cn}C_{cn} + (K_{H_2O}C_{H_2O})^2} + k'C_{cn}. \quad (9.4)$$

Перший його член відповідає каталізу сульфогрупами катіоніту, а другий – специфічному каталізу іонами гідроксонія H_3O^+ . Якщо кількість води в суміші мала, у рівнянні переважає перший доданок; зростання концентрації води веде до значно більшого внеску другого доданку в сумарну швидкість.

При дослідженні впливу пропілену та води на перебіг дегідратації ізопропанолу було встановлено, що залежно від вмісту води в сульфокатіоніті дегідратація перебігає з утворенням різних проміжних комплексів та спостерігаються різні кінетичні параметри реакції і енергія активації. Це свідчить про зміну природи та концентрації активних центрів при зневодненні катіоніту. Так, при високих ступенях зневоднення дегідратація перебігає переважно за узгодженим механізмом, у відповідності з яким в хемосорбованій молекулі спирту відбувається одночасно розрив С–О та С–Н зв'язків, утворення продуктів реакції та передача протона сульфогрупі. Енергія активації дегідратації спирту за узгодженим механізмом значно нижча, ніж за карбоній-іонним.

10. КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МОДИФІКОВАНОГО АВ В РЕАКЦІЇ ДЕГІДРАТАЦІЇ ІЗОПРОПІЛОВОГО СПИРТУ

В реакції дегідратації ізопропілового спирту досліджувались зразки АВ, модифіковані кислотними центрами (див. лаб. роб. №3).

Температурні залежності утворення пропілену при дегідратації ізопропілового спирту для всіх зразків АВ у порівнянні з волокнистим сульфокатіонітом ФІБАН К-1 наведені на рис. 10.1. Температури 100% перетворення ізопропанолу для АВ-ПМС/ SO_3 , АВ/ H_2SO_4 , АВ/S- H_2O_2 , АВ/ $\text{H}_7[\text{P}(\text{W}_2\text{O}_7)_6]$ та ФІБАН К-1 знаходяться в межах 150-175°C. Активність інших систем є значно меншою, що пояснюється невеликим вмістом кислотних груп в цих зразках. Наявність максимуму та різне значення швидкості реакції у точці максимуму пояснюється нерівноважними умовами проведення реакції в неізотермічних умовах. Методом ТГА було встановлено, що поверхнева концентрація спирту значно перевищує його рівноважну концентрацію (таку, що відповідає нескінченно малій швидкості нагріву).

На відхилення поверхневої концентрації ізопропанолу від рівноважної, окрім швидкості нагріву, істотно впливає пориста структура вуглецевої матриці, яка спричиняє суттєве дифузійне гальмування десорбції ізопропанолу. Модифіковані АВ розташовано в такий ряд каталітичної активності: $AB/H_7[P(W_2O_7)_6] > AB-ПМС/SO_3 > AB/H_2SO_4 > AB/S-H_2O_2 > ФІБАН > AB-CCl_4/H_3PO_4 > AB/NaSCH_2COONa-H_2O_2 > AB/SO_3 > AB-HNO_3 > AB/ClSO_3H >$

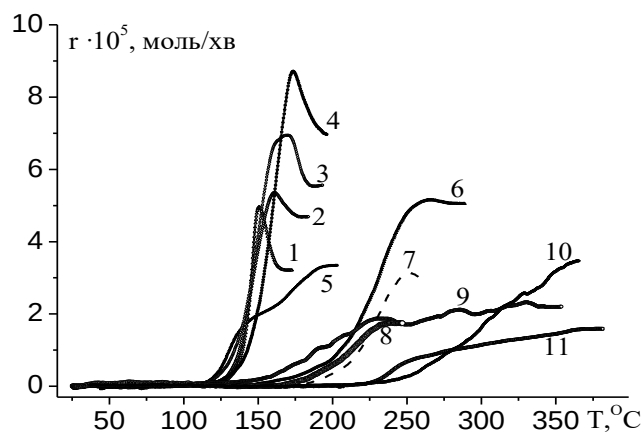


Рис. 10.1. Температурні залежності швидкості утворення пропілену для: 1-AB-/H₇[P(W₂O₇)₆]; 2-AB-ПМС/SO₃; 3-AB/S-H₂O₂; 4-AB/H₂SO₄; 5-ФІБАН; 6-AB-CCl₄/H₃PO₄; 7-AB/NaSCH₂COONa-H₂O₂; 8-AB/SO₃; 9-AB-HNO₃; 10-AB, 11-AB/ClSO₃H.

АВ, який добре узгоджується з результатами досліджень концентрації кислотних груп і адсорбційними дослідженнями. Запропонований ряд активності є справедливим і для реакцій дегідратації етанолу та метанолу, однак в умовах проходження цих реакцій значно інтенсивніше перебігає руйнування кислотних центрів АВ.

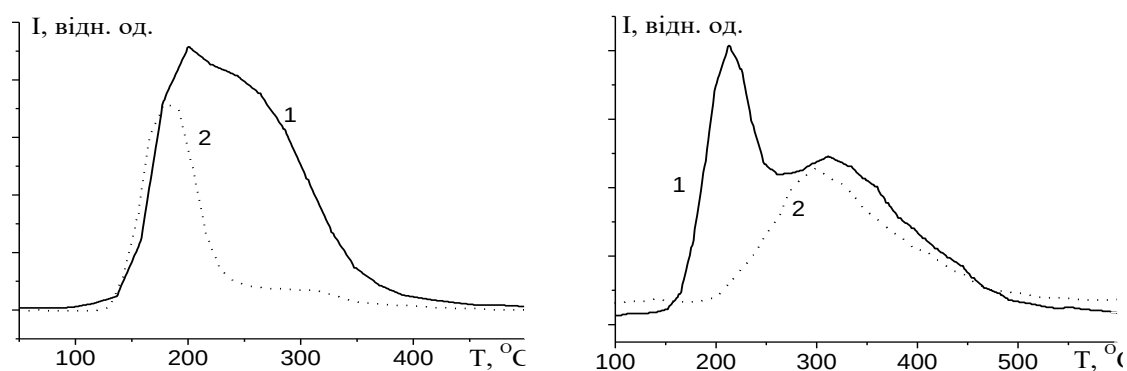


Рис. 10.2. Частини ТПД мас-спектру АВ/H₂SO₄ (а) та АВ-ПМС/SO₃ (б) (m/z при 64) до (1) і після (2) реакції.

Зміна каталітичної активності деяких систем в процесі роботи в інтервалі 110-200°C пояснюється частковим розкладанням активних центрів під дією

реакційного середовища. Згідно ТПДМС даних (рис. 10.2) вплив реакційного середовища може спричиняти розкладання як високотемпературних центрів, так і низькотемпературних. У випадку АВ, модифікованого сірчаною кислотою, під дією води (продукт реакції) відбувається гідроліз сульфоестерних груп з утворенням сорбованої “розведеної” сірчаної кислоти, яка має нижчі температури десорбції. Для АВ-ПМС/SO₃ під дією реакційного середовища відбувається також розкладання сульфоестерних груп, які є для даного зразка низькотемпературними центрами.

Кінетичні залежності дегідратації ізопропанолу на АВ, модифікованому кислотними центрами в дослідженому інтервалі концентрацій мають вигляд кривих з насиченням (рис. 10.3). Механізм цієї реакції і граф, що йому відповідає наведені на схемі (10.1).

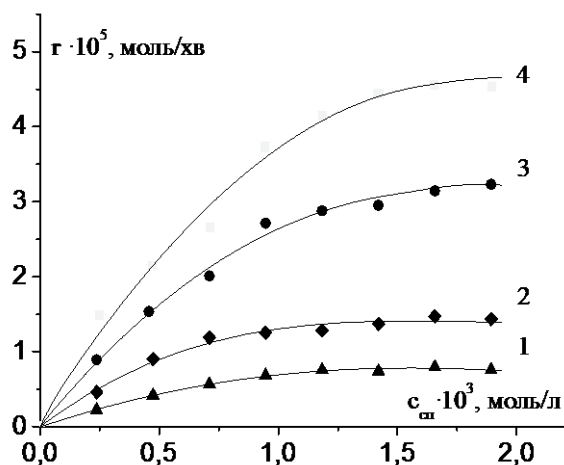
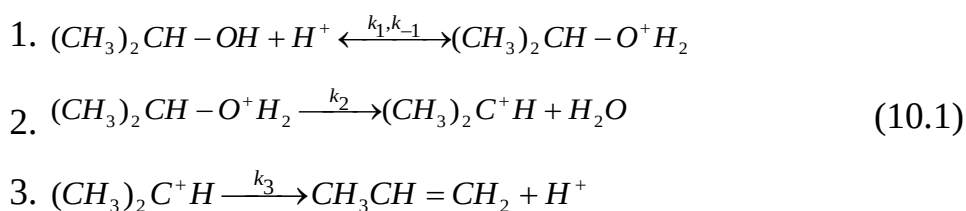
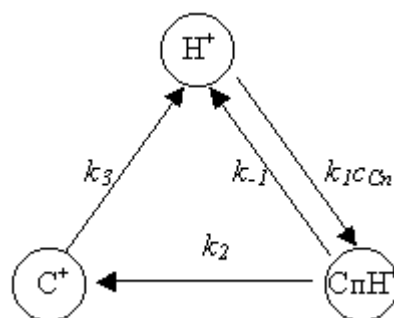


Рис. 10.3. Типові кінетичні залежності дегідратації ізопропанолу на АВ, модифікованому кислотними центрами. Зразок АВ/Н₇[P(W₂O₇)₆]: 1-115°C, 2-130°C, 3-140°C, 4-150°C.



H⁺ - кислотний центр на поверхні,
 CпH⁺ - протонована молекула спирту на поверхні,
 C⁺ - адсорбований карбокатион.

Загальне кінетичне рівняння, що випливає з графа має вигляд:

$$r = \frac{c_{cn}}{\frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_2 K_1} + c_{cn} \left(\frac{1}{k_2} + \frac{1}{k_3} \right)} \quad (10.2),$$

де K_1 – константа рівноваги першої стадії 1 схеми (10.1).

Для перевірки адекватності рівняння (10.2) експериментальним даним та для знаходження окремих констант (10.1) запропоноване рівняння було лінеаризовано та враховано співвідношення констант окремих стадій (10.1). Одержані константа другої (лімітуючої) стадії, її енергія активації та константа рівноваги першої стадії наведені в табл. 10.1.

Таблиця 10.1. Кінетичні та термодинамічні параметри дегідратації ізопропанолу на АВ, модифікованому кислотними центрами

Зразок T, °C	AB-/H ₇ [P(W ₂ O ₇) ₆]		Зразок T, °C	AB-HNO ₃ /H ₇ [P(W ₂ O ₇) ₆]	
	K ₁ ·10 ⁻³ , л/моль	k ₂ ·10 ⁵ , л/хв.		K ₁ ·10 ⁻³ , л/моль	k ₂ ·10 ⁵ , л/хв.
115	1,81	0,95	110	5,23	1,01
130	1,40	1,96	120	3,03	2,13
140	1,10	5,01	130	1,46	5,26
150	1,09	6,99	145	1,48	7,09
E _a , кДж/моль		81±8	E _a , кДж/моль		76±8
Зразок T, °C	AB/H ₂ SO ₄		Зразок T, °C	AB-HNO ₃ /H ₂ SO ₄	
	K ₁ ·10 ⁻³ , л/моль	k ₂ ·10 ⁵ , л/хв.		K ₁ ·10 ⁻³ , л/моль	k ₂ ·10 ⁵ , л/хв.
130	1,79	0,68	120	2,11	0,44
140	2,02	1,30	127	1,70	0,68
145	2,44	1,72	134	1,76	1,06
			139	2,20	1,41
E _a , кДж/моль		87±9	E _a , кДж/моль		83±6
Зразок T, °C	AB/S-H ₂ O ₂		Зразок T, °C	AB-ПМС/SO ₃	
	K ₁ ·10 ⁻³ , л/моль	k ₂ ·10 ⁵ , л/хв.		K ₁ ·10 ⁻³ , л/моль	k ₂ ·10 ⁵ , л/хв.
145	3,87	0,63	128	2,66	1,18
155	3,45	1,11	140	2,08	2,49
160	3,20	1,92	150	1,76	5,15
172	3,03	2,85	167	1,48	11,0

E_a , кДж/моль	89 ± 7	E_a , кДж/моль	85 ± 6
------------------	------------	------------------	------------

Значення отриманих констант k_2 корелюють з даними каталітичної активності (рис. 10.1). Енергія активації перетворення протонованої молекули спирту в карбокатион складає 80-90 кДж/моль. З іншого боку, за даними ТПДМС було оцінено енергію активації десорбції води з кислотного центру, що містить адсорбований реагент за рівнянням:

$$E_a = 25 RT_m \quad (10.3)$$

Інтервал енергій активації, знайдених за рівнянням (10.3) по температурам максимальної десорбції (80-160°C), необхідним для видалення води з сольватованого кислотного центру, складає 70-90 кДж/моль. В цей інтервал попадають значення енергії активації, визначені для константи швидкості другої стадії схеми (10.1).

Таким чином, реакція дегідратації може перебігати на активних центрах, що мають різну кількість води з температурами десорбції від 80 до 160°C. Найбільш активними є центри, що містять мінімальну кількість води; на них реакція проходить, в основному, за узгодженим механізмом, що можливо лише при досить високих (>120°C) температурах. Підтвердженням перебігу реакції за узгодженим механізмом та позитивного впливу взаємодії між сульфогрупами на перебіг реакції є деяке зменшення енергії активації стадії відщеплення води від адсорбованого реагенту при використанні окиснених матриць.

11. РОЗКЛАДАННЯ ПЕРОКСИДУ ВОДНЮ В ПРИСУТНОСТІ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК $[\text{Cu}(\text{L}^1/\text{L}^2)][\text{MCl}_4]$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Mn}$), НАНЕСЕНИХ НА ПОВЕРХНЮ АКТИВОВАНОГО ВУГІЛЛЯ

Як носії різнометалічних комплексних сполук (РМС) (будова лігандів наведена на рис. 11.1) використовували кісточкове активоване вугілля (АВ), а також АВ, окиснене 30% розчином H_2O_2 та 30% розчином HNO_3 . Досліджувані

носії мають незначну каталітичну активність у реакції розкладання H_2O_2 (ступінь перетворення не перевищує 15% за 5 годин реакції) і вона зменшується в ряду: $\text{AB} > \text{AB-H}_2\text{O}_2 > \text{AB-HNO}_3$.

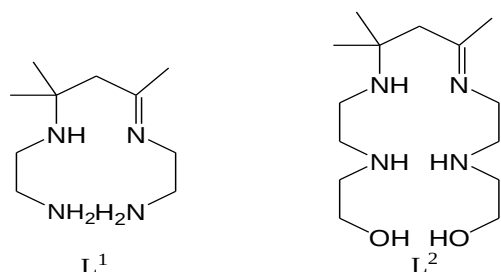


Рис. 11.1. Будова лігандів L^1 та L^2 .
 L^1 – 4,6,6-триметил-1,9-діаміно-3,7-діазанона-3-єн;
 L^2 – 1,15-дігідрокси-7,9,9-триметил-3,6,10,13-тетраазапентадека-6-єн

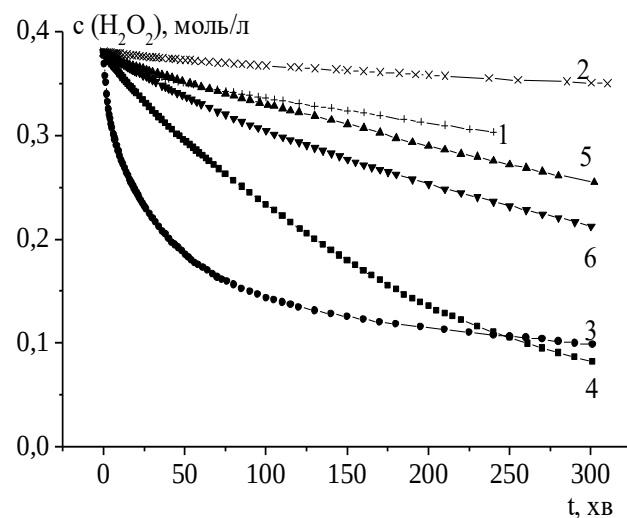


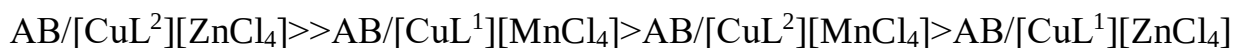
Рис. 11.2. Кінетичні залежності розкладання H_2O_2 у присутності:
 1 – AB , 2 – $\text{AB-H}_2\text{O}_2$, 3 – $[\text{CuL}^2][\text{ZnCl}_4]$,
 4 – $\text{AB}/[\text{CuL}^2][\text{ZnCl}_4]$,
 5 – $\text{AB}/[\text{CuL}^2][\text{ZnCl}_4]$ (повторно),
 6 – $\text{AB-H}_2\text{O}_2/[\text{CuL}^2][\text{ZnCl}_4]$. $T = 298\text{K}$.

Типові кінетичні залежності розкладання пероксиду водню в присутності досліджуваних каталітичних систем наведені на рис. 11.2.

У випадку РМС, нанесених на необроблений АВ, швидкість розкладання H_2O_2 на початку реакції є меншою (крива 4), ніж у випадку гомогенного перебігу процесу (крива 3), але втрата активності нанесеного РМС відбувається значно повільніше, що забезпечує вищі ступені перетворення H_2O_2 після 4-5 годин реакції. Необхідно зазначити, що у РМС, нанесеного на необроблений АВ, спостерігається достатньо висока активність і при повторному використанні в реакції.

Системи, одержані нанесенням РМС на поверхню окисненого АВ, мають меншу активність. Ступінь перетворення пероксиду водню в присутності $\text{AB-H}_2\text{O}_2/[\text{CuL}^2][\text{ZnCl}_4]$ досягає лише 45 % після 5 годин реакції, а каталітична активність системи $\text{AB-HNO}_3/[\text{CuL}^2][\text{ZnCl}_4]$ (на рисунку не наведено) є співмірною з вихідним АВ.

Основною особливістю розкладання пероксиду водню у присутності АВ/РМС порівняно з гомогенно-каталітичним розкладанням пероксиду водню є зменшення активності РМС, однак збільшення стійкості у відношенні до реакційного середовища. Причиною стабілізації РМС на поверхні АВ може бути їх взаємодія з поверхневими групами активованого вугілля. У результаті утворюються іммобілізовані комплекси, що містять в координаційній сфері кисневмісні –ОН або –СООН групи. Оскільки для зразків необробленого АВ поверхнева концентрація цих груп порівняно незначна (до 0,6 ммоль/г) і можна вважати їх такими, що знаходяться окремо, іммобілізація катіону CuL^{2+} буде проходити переважно за участю лише однієї поверхневої групи. Поверхня АВ за рахунок адсорбційної взаємодії з лігандом стабілізує пласку будову РМС і, таким чином, запобігає її руйнуванню при переході $\text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^+$. Знайдений ряд активності нанесених комплексних сполук:



є, за виключенням другого зразка, протилежним, знайденому ряду активності РМС при гомогенному перебігу реакції розкладання H_2O_2 , що вказує на істотний вплив поверхні АВ на формування каталітичного активного центру.

Нанесення РМС на АВ- H_2O_2 веде до ще більш істотного зменшення каталітичної активності, що пов'язано як з більшою концентрацією H^+ , що виникає при дисоціації груп в поверхневому шарі, так і з блокуванням вільних місць в координаційній сфері при взаємодії РМС з декількома (двома) кисневмісними групами поверхні АВ- H_2O_2 . Підтвердженням інтенсивної взаємодії РМС з поверхневими групами є значне зростання адсорбції РМС (в 1,5-2 рази) саме на окиснених зразках АВ.

12. ОКИСНЕННЯ АСКОРБІНОВОЇ КИСЛОТИ МОЛЕКУЛЯРНИМ КИСНЕМ У ПРИСУТНОСТІ РІЗНОМЕТАЛІЧНИХ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК $[\text{Cu}(\text{L}^1/\text{L}^2)][\text{MnCl}_4]$, НАНЕСЕНИХ НА ПОВЕРХНЮ АКТИВОВАНОГО ВУГІЛЛЯ

На рис. 12.1 наведені кінетичні залежності окиснення аскорбінової кислоти (H_2A) у присутності носіїв та нанесених комплексних сполук. Як видно, самі носії проявляють активність в реакції окиснення H_2A , але нанесення РМС призводить до ще більшого зростання швидкості окиснення.

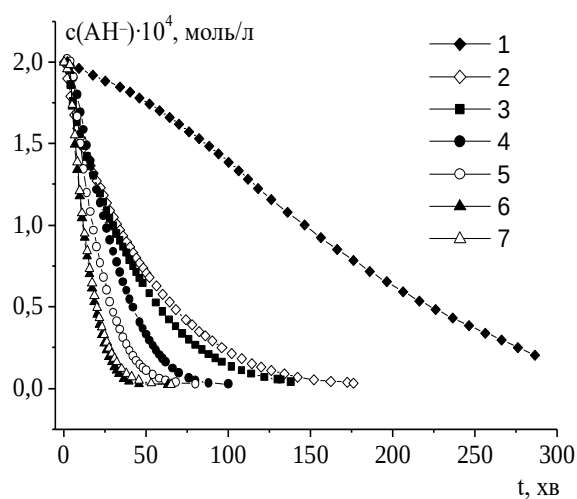


Рис. 12.1. Кінетичні залежності окиснення H_2A молекулярним киснем в присутності каталізаторів на основі активованого вугілля з нанесеними на їх поверхню РМС: 1 – некаталітичне окиснення, 2 – АВ- H_2O_2 , 3 – АВ, 4 – АВ/ $[\text{CuL}^1][\text{MnCl}_4]$, 5 – АВ/ $[\text{CuL}^1][\text{ZnCl}_4]$, 6 – АВ/ $[\text{CuL}^2][\text{MnCl}_4]$, 7 – АВ/ $[\text{CuL}^2][\text{ZnCl}_4]$. рН 6,86. $T = 298\text{K}$.

Нанесення РМС на АВ, так само як і у випадку реакції розкладання пероксиду водню, веде до певного зменшення їх каталітичної активності порівняно з гомогенно-каталітичним процесом (рис. 12.2), що пов'язано з блокуванням частини координаційних місць комплексного катіону за рахунок його адсорбції на поверхні та можливим внеском дифузійних факторів.

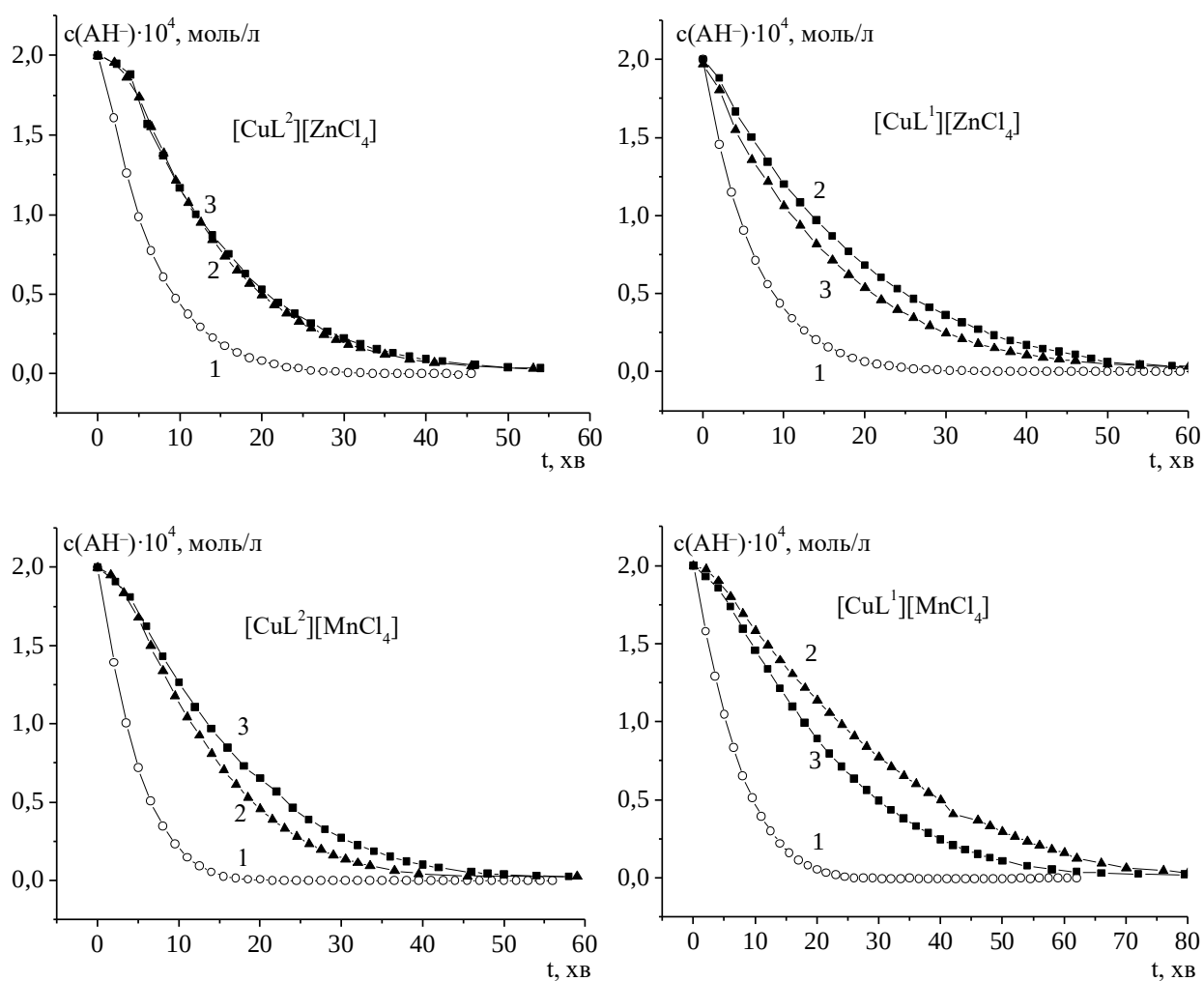


Рис. 12.2. Кінетичні залежності окиснення H_2A молекулярним киснем в присутності: 1 – РМС, 2 – РМС, нанесений на АВ, 3 – РМС, нанесений на АВ- H_2O_2 . рН 6,86. $T = 298\text{K}$.

Однак нанесення РМС на АВ фактично повністю запобігає руйнуванню комплексної сполуки (рис. 12.3), на відміну від гомогенного каталізу, де все-таки спостерігається незначне зменшення активності.

Досліджені РМС, нанесені на АВ, за каталітичною активністю розташовуються в ряд: $\text{AB}/[\text{CuL}^2][\text{ZnCl}_4], \text{AB}/[\text{CuL}^2][\text{MnCl}_4] > \text{AB}/[\text{CuL}^1][\text{ZnCl}_4] > \text{AB}/[\text{CuL}^1][\text{MnCl}_4]$.

Цей ряд практично співпадає з рядом, запропонованим для гомогенно-каталітичного окиснення аскорбінової кислоти. Використання для нанесення РМС окисненої поверхні (АВ- H_2O_2) порівняно з неокисненою веде до зменшення каталітичної активності за рахунок взаємодії поверхневих полярних груп АВ- H_2O_2 з вільними місцями координаційної сфери міді (II).

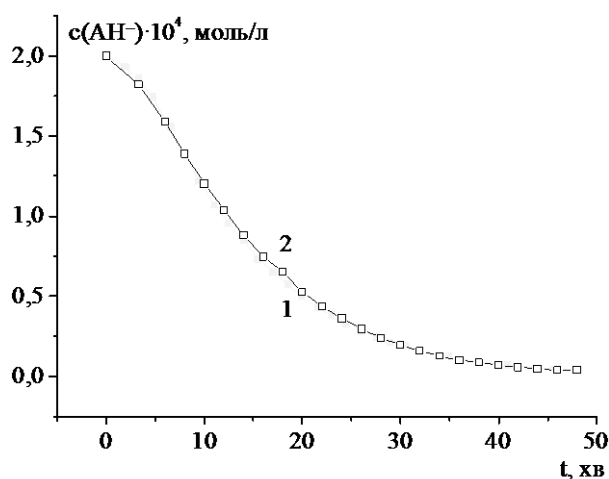
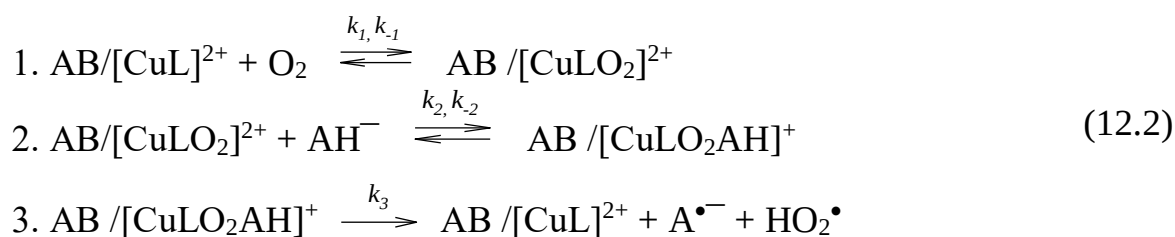


Рис. 12.3. Кінетичні залежності окиснення H_2A молекулярним киснем при першому (1) і повторному (2) використанні РМС. Каталізатор - $\text{AB}/[\text{CuL}^2][\text{ZnCl}_4]$. рН 6,86. $T = 298\text{K}$.



Досліджені РМС, нанесені на АВ за каталітичною активністю розташовуються в ряд: $[\text{CuL}^2][\text{ZnCl}_4], [\text{CuL}^2][\text{MnCl}_4] > [\text{CuL}^1][\text{ZnCl}_4] > [\text{CuL}^1][\text{MnCl}_4]$. Цей ряд практично співпадає з рядом, запропонованим для гомогенно-каталітичного окиснення H_2A .

Підтвердженням сильнішої взаємодії в системі $\text{AB}-\text{H}_2\text{O}_2/\text{РМС}$ є значно вища адсорбція комплексних сполук на окисненій поверхні.

Кінетичні дані окиснення ANH_2 молекулярним киснем у присутності РМС, нанесених на АВ задовільно описуються рівнянням (12.1):

$$r = \frac{c_{\text{ANH}^-}}{k_{\text{ef}}^I + k_{\text{ef}}^{II} c_{\text{ANH}^-}} \quad (12.1)$$

Схема гетерогенно-каталітичного процесу має вигляд:

Робота № 3.

ДОСЛІДЖЕННЯ КАТАЛІТИЧНОЇ АКТИВНОСТІ АКТИВОВАНОГО
ВУГІЛЛЯ З НАНЕСЕНИМИ КИСЛОТНИМИ ГРУПАМИ В РЕАКЦІЇ
ДЕГІДРАТАЦІЇ ІЗОПРОПІЛОВОГО СПИРТУ

Мета роботи: Провести модифікування поверхні різних типів АВ сполуками, що забезпечують формування кислотних груп. Дослідити вплив природи модифікатора та умов обробки на концентрацію кислотних центрів. Вивчити каталітичні властивості модифікованого активованого вугілля в реакції дегідратації ізопропанолу.

Методика роботи:**I. Модифікування АВ, та дослідження властивостей одержаних систем.**

Перед введенням кислотних груп в поверхневий шар АВ проводиться його попередня обробка:

Окиснення азотною кислотою: вихідне АВ кип'ятять з розчинами азотної кислоти різної концентрації протягом 2-х годин зі зворотним холодильником у співвідношенні: на 2 г вугілля – 60 мл 5, 10 або 30% HNO_3 . Після цього вугілля ретельно промивають дистильованою водою до рН промивних вод 5,5 – 6,0 і висушують при 120°C.

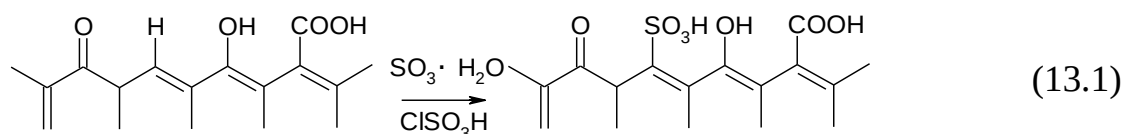
Окиснення пероксидом водню: вихідне АВ обробляють 15 або 30%-м розчином пероксиду водню протягом 4-х годин у співвідношенні: на 2 г вугілля – 50 мл H_2O_2 , відфільтровують, промивають водою і висушують при 120°C.

Хлорування поверхні АВ проводять при 450°C в потоці аргону парами тетрахлориду вуглецю протягом 1,5 год. Після проведення реакції крізь зразок пропускають аргон протягом 1 год, та охолоджують в потоці аргону до кімнатної температури.

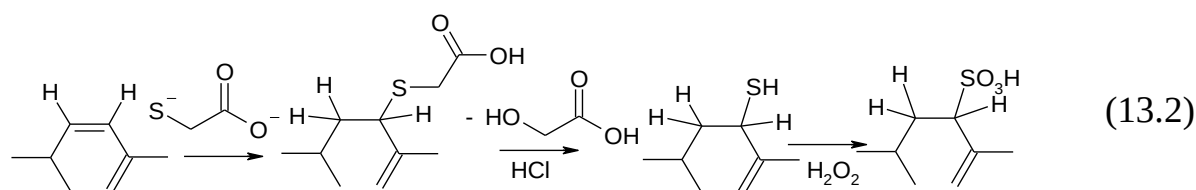
Нанесення α -метилстиролу на поверхню АВ здійснюють при вакуумуванні зразка КАВ в співвідношенні: на 1 г вугілля 0,26 мл мономера. Зразок витримують протягом доби в атмосфері HCl , внаслідок чого відбувається полімеризація α -метилстиролу на поверхні АВ. Потім зразок промивають дистильованою водою та висушують при 120°C.

Метою попередньої обробки є створення поверхневих груп, що сприятимуть подальшому модифікуванню. Для модифікування АВ в залежності від типу кислотних центрів, які потрібно одержати, використовують такі методики:

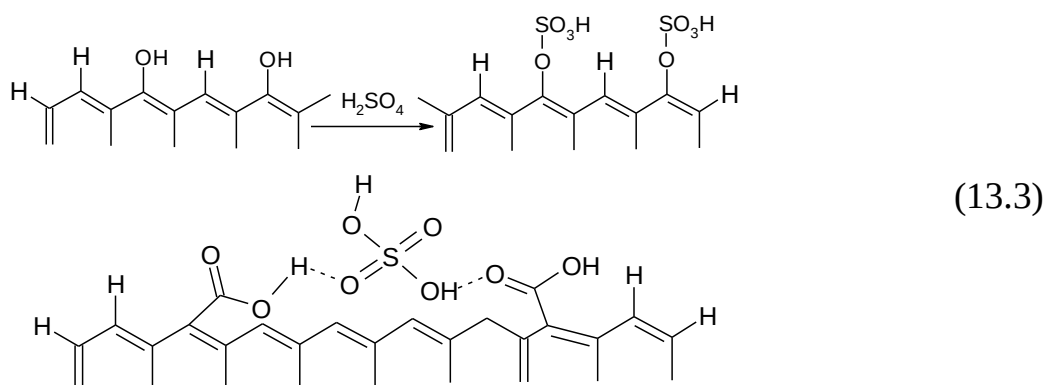
Модифікування АВ олеумом та хлорсульфоновою кислотою. Зразки АВ нагрівають з олеумом (вміст SO_3 – 20%) або з хлорсульфоновою кислотою при 60°C протягом 3-х годин в співвідношенні: на 1 г вугілля 5 мл модифікуючого агента. Потім суміш виливають у холодну воду, промивають теплою водою до $\text{pH}=5-5,5$, висушують на повітрі при 120°C . В результаті цього синтезу відбувається заміщення ароматичного водню КАВ на сульфогрупи з утворенням зв'язку C-S схема (13.1):



Модифікування АВ меркаптоацетатом натрію. Зразки АВ або хлорованого АВ нагрівають протягом 1 години з меркаптоацетатом натрію при 120°C у співвідношенні: на 2 г вугілля 10 мл 40%-го розчину $\text{NaSCH}_2\text{COONa}$. Потім зразок ретельно промивають водою, кип'ятять 2 години з 100 мл 20%-ї соляної кислоти, промивають та окиснюють пероксидом водню. Перетворення, що відбуваються можна описати схемою (13.2).

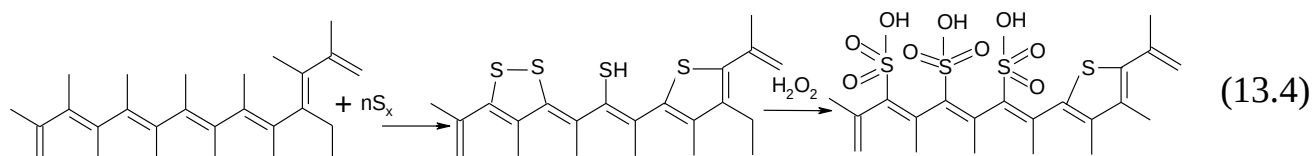


Модифікування АВ сірчаною кислотою. Зразки АВ (вихідний та окиснені) модифікують 95% сірчаною кислотою у співвідношенні: на 2 г АВ 0,1 мл 95 % H_2SO_4 , при температурі 120°C . В таких умовах можливим є утворення зв'язків C-O-S, тобто переважно $-\text{O}-\text{SO}_3\text{H}$ груп та сорбованої кислоти схема (13.3).

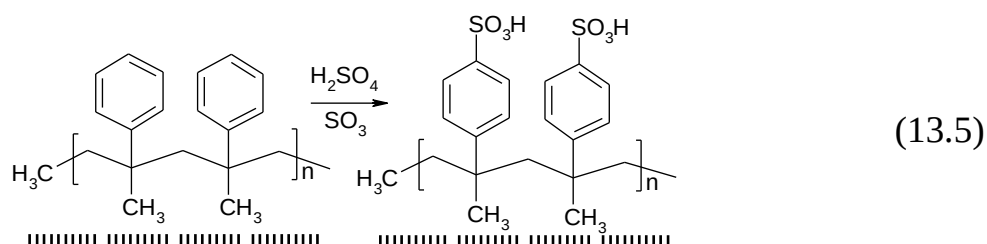


Модифікування АВ фосфорновольфрамовою кислотою. Проводять просочування вугілля 5%-м водним розчином фосфорновольфрамової кислоти ($\text{H}_7[\text{P}(\text{W}_2\text{O}_7)_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$) при температурі 100°C протягом 2-х годин. Потім зразки висушують при 120°C .

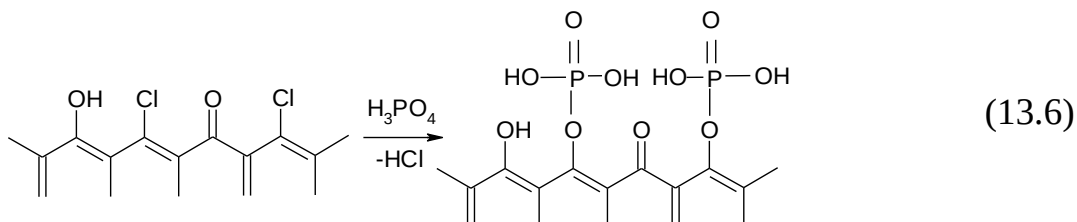
Модифікування АВ парами сірки з подальшим окисненням пероксидом водню. Через вихідне АВ пропускають пари сірки при температурі 600°C на протязі 2 год. В результаті синтезу атоми сірки частково заміщують поверхневі функціональні групи та реагують з кратними зв'язками вуглецевої матриці. Сполуки сірки являють собою поверхневі функціональні групи типу сульфідів, дисульфідів, тіоефірів, сульфонових кислот, а також гетероциклічних сполук. Далі зразок окиснюють 25% пероксидом водню на протязі 2-х годин для переведення різних форм сірки у сульфогрупи. Схема (13.4).



Модифікування АВ сульфополі- α -метилстиролом. Зразок АВ з нанесеним полі- α -метилстиролом сульфують олеумом при 60°C протягом 3-х годин. Схема (13.5):



Модифікування АВ ортофосфорною кислотою. Хлорований АВ обробляють 87% фосфорною кислотою (на 1 г АВ – 10 мл кислоти); температуру поступово збільшують на протязі 1,5 години та витримують 3 години в ізотермічних умовах при температурі 350°C схема (13.6):



Одержані зразки досліджують такими методами:

- Хімічний аналіз на хлор, сірку, фосфор (див. розд. 5.1). Мета цих досліджень полягає у визначенні поверхневої концентрації прищеплених гетероатомів.
- Термогравіметричний аналіз та метод ТПД з ІЧ-реєстрацією продуктів десорбції (див. розд. 5.3, 5.4). Ці методи дають інформацію про термічну стабільність прищеплених груп, дозволяють оцінити їхню поверхневу концентрацію та в деяких випадках визначитися з механізмом розкладання поверхневої групи.
- Титрометричний метод (див. розд. 5.5). Дозволяє визначити всі групи кислотної природи, що є доступні в розчині.
- Визначають питому поверхню і об'єм пор.

II. Вивчення каталітичної активності АВ з нанесеними кислотними центрами.

Для досліджень реакцій дегідратації спиртів використовували проточну установку для вивчення кінетики гетерогенно-каталітичних процесів у газовій фазі (рис. 13.1).

Установка складається з двох газових ліній – спирту та аргону. Аргон (1) з балону очищається від кисню та води за допомогою скрубєрів (3) та (4), відповідно. Далі частина потоку аргону використовується для розведення –

об'ємна швидкість задається краном тонкого регулювання (4) і вимірюється реометром (5). Інша частина аргону потрапляє в колонку (9), де відбувається насичення потоку аргону парами спирту.

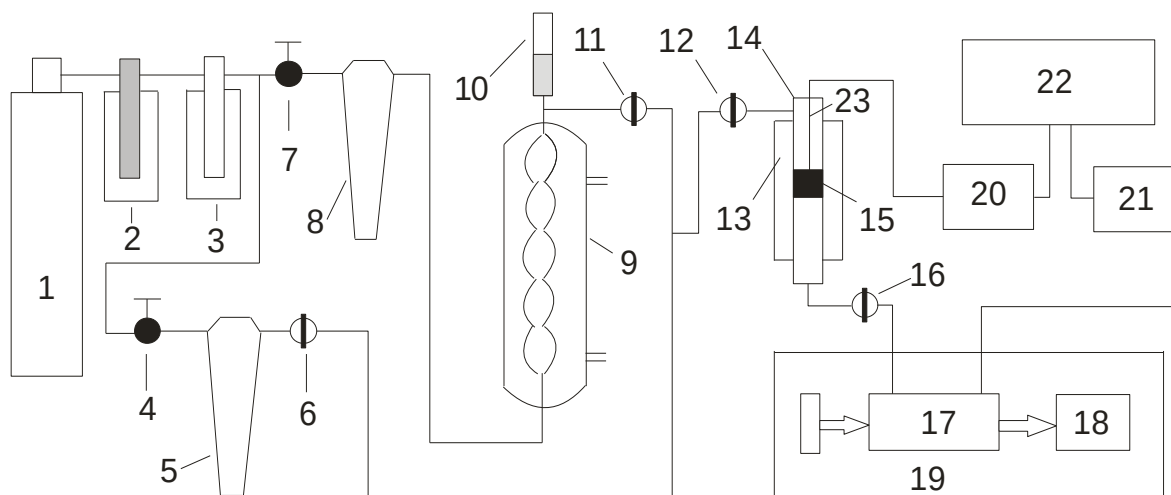


Рис.13.1. Схема проточної установки для дослідження гетерогенно-каталітичних процесів: 1 – балон з аргоном; 2 – скруббер з активованою міддю; 3 – скруббер, розміщений в дьюарі з рідким азотом; 4, 7 –крани тонкого регулювання; 5, 8 – реометри; 6, 11 –двоканальні крани; 9 – термостатована ємність з SiO_2 для насичення газового потоку парою рідкого реагенту; 10 – ємність для рідкого реагенту; 12 – реактор; 13 – піч; 14, 16 – триканальні крани; 15 – зразок; 17 – газова ІЧ-кювета; 18 – детектор; 19 – блок вимірювання ІЧ-спектрометра; 20, 21 – вольтметри В7-16А; 22 – ПЕОМ; 23 – термопара.

Колонка (7) заповнена силікагелем, що просочується спиртом. Потік аргону, проходячи через цю колонку, насичується парами спирту певної концентрації залежно від температури колонки, що задається термостатом. Потік компонентів змішується і потрапляє у реактор (12), де при нагріванні відбувається реакція, а потім – в газову ІЧ-кювету (17), що термостатується. При необхідності можливе додавання певного об'єму рідкого спирту до колонки (9) за допомогою мірної воронки (10) і можливість роботи окремо з будь-яким компонентом за допомогою кранів (6) і (11), що відсікають лінії спирту та аргону, відповідно.

При вивченні реакції дегідратації етилового спирту його концентрація в потоці (45 мл/хв) складала $1,8 \cdot 10^{-3} - 1,2 \cdot 10^{-2}$ моль/л; основним продуктом реакції є пропілен:



Концентрацію ізопропілового спирту та пропілену встановлювали за інтенсивністю смуги поглинання в області 3700 cm^{-1} (ν_{OH}) та 3105 cm^{-1} (ν_{CH}) (рис. 13.2). Порівняно з конденсованою фазою смуга поглинання валентних коливань вінільної групи пропілену зміщується на 20 cm^{-1} у високочастотну область, а смуга поглинання валентних коливань спиртової групи – більше, ніж на 300 cm^{-1} у високочастотну область, що пояснюється відсутністю міжмолекулярної взаємодії в газовій фазі.

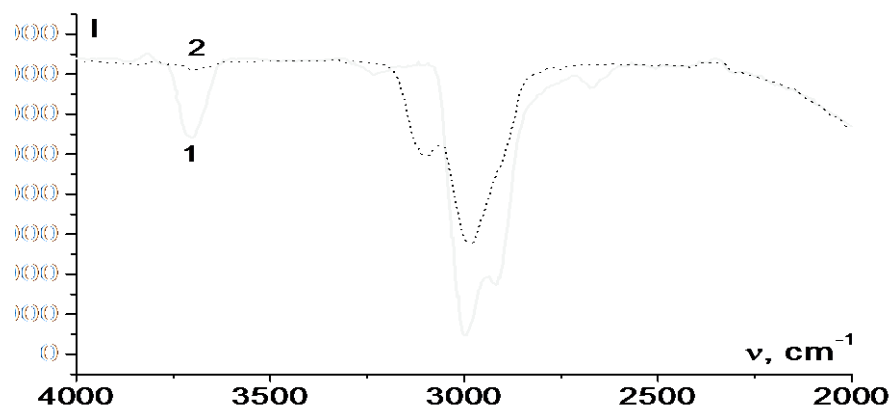


Рис. 13.2. Частини ІЧ-спектрів сумішей. 1 - ізопропанол-аргон, 2 - пропілен-аргон.

Зв'язок між кількістю поглиненого світла і концентрацією часток, що поглинають, виражається законом Бугера-Ламберта-Бера:

$$D = -\log \frac{I_0}{I} = \epsilon c l, \quad (13.7)$$

де D – оптична густина, I_0 – інтенсивність падаючого світла, I – інтенсивність світла після проходження через зразок, ϵ – молярний коефіцієнт екстинкції, c – концентрація речовини, l – довжина ІЧ- кювети.

Концентрацію спирту та пропілену визначали за допомогою калібрувальних залежностей, використовуючи закон Бугера-Ламберта-Бера: $c(\text{моль/л}) = 5,66 \cdot 10^{-4} + 6,47 \cdot 10^{-3} \cdot D$ для ізопропілового спирту;

$c \text{ (моль/л)} = 6,3 \cdot 10^{-3} \cdot D$ для пропілену.

Мірою каталітичної активності зразків в реакції дегідратації ізопропанолу виступала температура 100% ($T_{100\%}$) перетворення спирту в пропілен. Критерієм стабільності виступає час, на протязі якого швидкість реакції в ізотермічних умовах залишалась незмінною.

Порядок виконання досліджень.

1. Включити установку і виставити задані газові потоки.
2. Висушити зразки АВ, що містять кислотні групи, до постійної маси. Відібрати наважки по 0,1 г каталізаторів. Завантажити в реактор. Продути реакційною сумішшю при кімнатній температурі на протязі 15 хв.
3. Одержати температурні залежності швидкості дегідратації ізопропанолу. Швидкість нагріву змінюється від 2 до 10 град/хв. Порівняти криві нагріву і охолодження і зробити висновки про можливі дифузійно-кінетичні ускладнення.
4. Провести аналогічні дослідження для всіх каталізаторів і визначити температуру 100% перетворення спирту в пропілен, що є мірою каталітичної активності.

III. Вивчення кінетики дегідратації ізопропанолу

Для вивчення кінетики використовують установку, наведену на рис. 13.1, але з безградієнтним реактором. Підготовку зразків проводять так само, як при вивченні каталітичної активності. Проводять такі дослідження:

1. Дослідження впливу концентрації ізопропанолу у потоці на швидкість процесу (для 3-5 температур).
2. Дослідження впливу води на каталітичну активність. Для цього в колонку (7) вводять суміш ізопропанолу та води.
3. Побудувати залежності швидкості дегідратації від концентрації ізопропанолу та запропонувати кінетичну схему реакції.
4. Визначити ефективні константи запропонованої схеми.

5. Порівняти знайдені константи для зразків АВ, які містять різні кислотні групи.
6. Визначити вплив попередньої обробки на каталітичні властивості модифікованих АВ.

Робота № 4.

ДОСЛІДЖЕННЯ КАТАЛІТИЧНОЇ АКТИВНОСТІ СИСТЕМ НА ОСНОВІ АВ В РЕАКЦІЇ РОЗКЛАДАННЯ ПЕРОКСИДУ ВОДНЮ

Мета роботи: Провести іммобілізацію комплексних сполук (металів) на поверхні АВ. Дослідити вплив попереднього окиснення поверхні АВ на іммобілізацію комплексних сполук (металів) і на каталітичні властивості одержаних систем в реакції розкладання пероксиду водню.

Методика роботи:

I. Модифікування АВ, та дослідження властивостей одержаних систем.

Перед іммобілізацією металокомплексів (металів) проводиться попереднє обробка поверхні АВ (див. роботу 3). Нанесення активних компонентів проводиться такими методами:

Нанесення адсорбцією. Наважку АВ (0,1 г) заливають 5 мл водного розчину комплексної сполуки (або розчином солі металу, наприклад, PdCl_2) і протягом двох діб струшують. За електронними спектрами поглинання розчинів до та після адсорбції визначали кількість нанесеного активного компоненту.

Нанесення просочуванням. До 0,5 г АВ додають 0,5 мл розчину комплексної сполуки (або солі металу) з розрахованою концентрацією, перемішують протягом 1 год, після чого помішають у сушильну шафу до повного висушування.

Після нанесення активних компонентів на АВ можлива їх термічна обробка в різних газових середовищах.

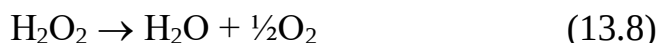
Одержані зразки досліджують такими методами:

- Визначають питому поверхню і об'єм пор.

- Методом РФЕС визначають вміст форм активного компонента різного ступеня окиснення.
- Методом ТГА і ТПД визначають термічну стійкість нанесеного активного компоненту.

II. Вивчення каталітичної активності систем на основі АВ в реакції розкладання пероксиду водню

Стехіометричне рівняння розкладання пероксиду водню має вигляд:



Вивчення кінетики розкладання H_2O_2 проводиться за допомогою газометричного методу, тобто за ходом реакції спостерігають за зміною об'єму

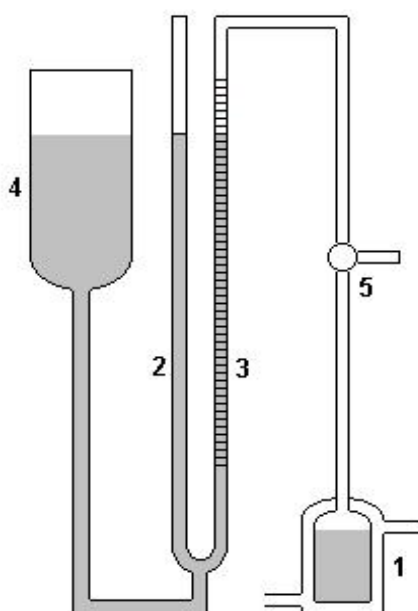


Рис. 13.3. Схема газометричної установки для дослідження розкладання пероксиду водню посудину (4).

кисню, що виділяється за різні проміжки часу, починаючи з початку реакції.

Схема газометричної установки наведена на рис. 13.3. Установка містить комірку (1), в якій знаходиться реакційна суміш, що перемішується за допомогою магнітної мішалки. Температура в комірці підтримується з допомогою термостату. Атмосферний тиск у комірці на початку досліду встановлюється за допомогою крану (5). Газ, що виділяється в процесі реакції, змінює рівень води у бюретці (3). Для визначення кількості

кисню, що виділився в кожний момент часу, рівні в бюретках (2) і (3) повинні бути однаковими, що досягається рухом посудини (4) вниз. Коли об'єм газу, що виділився, стає більшим, ніж об'єм бюретки (3), відкривали кран (5) і випускали газ з бюретки (3) на повітря, рухаючи при цьому вгору. Роботу з установкою починали з її термостатування протягом 30 хв. Потім виставляли рівень води в бюретках на нульову відмітку за допомогою посудини (4),

встановили кран (5) у таке положення, щоб бюретка і комірка були сполучені з повітрям.

Порядок виконання роботи.

1. Початкова концентрація пероксиду водню варіюється в межах 0,1-0,9 моль/л. Наважка АВ складає 0,1 г. Загальний об'єм реакційної суміші складає 15,5 мл.

2. У комірку налити необхідну кількість дистильованої води, включити мішалку, додати каталізатор і, якщо треба, буферний розчин, потім додати розчин пероксиду водню, і швидко закрити комірку, повернути кран (5) так, щоб були сполучені комірка з бюреткою, і включити секундомір.

3. Концентрацію пероксиду водню (моль/л), що знаходиться в розчині в певний момент часу, розраховують за формулою:

$$C_{H_2O_2} = \frac{2(V_{O_2 \max} - V_{O_2})}{1000V_p} \frac{P}{RT} \quad (13.9),$$

де $V_{O_2 \max}$ і V_{O_2} – максимальний (при $\tau \rightarrow \infty$) та поточний об'єми кисню, що виділився в процесі реакції розкладання пероксиду водню (мл), V_p – об'єм реакційної суміші у мл (звичайно 15,5 мл), P – атмосферний тиск ($1,015 \cdot 10^5$ Па), R – універсальна газова стала (8,31 Дж/моль·К), T – температура досліду (К).

Для точного визначення $V_{O_2 \max}$ спочатку визначають точну концентрацію пероксиду водню титриметричним методом за допомогою перманганату калію і перераховують $V_{O_2 \max}$ за рівнянням (13.9).

4. В залежності від швидкості розкладання пероксиду вимірювання об'єму кисню що виділяється необхідно проводити від 2-3 разів на хвилину до 1 разу на 5-10 хв. Одержані значення записати в таблицю.

τ , хв.	V_{O_2} , мл	$C_{H_2O_2}$, моль/л	$dc_{H_2O_2}/d\tau$	$ln c_{H_2O_2}$	$ln(dc_{H_2O_2}/d\tau)$

5. Порівняти експериментальне значення V_{O_2} , одержане при $\tau \rightarrow \infty$ із значенням, розрахованим за рівнянням (13.9) з використанням точної (за

титриметричним методом) концентрації пероксиду водню. Зробити висновок про повноту розкладання пероксиду та перебіг паралельних процесів.

6. Побудувати залежності $\ln(dc_{H_2O_2}/d\tau)=f(\ln c_{H_2O_2})$ і визначити порядок реакції за пероксидом водню. Якщо порядок реакції є цілим числом, або дуже близьким до цілого числа, побудувати кінетичну залежність у відповідних лінеаризованих координатах (для першого порядку $\ln c_{H_2O_2}=f(\tau)$) і визначити константу швидкості реакції, а також зробити висновок про можливі зміни механізму протягом перебігу реакції.

7. Якщо експериментальні дані не вдається задовільно описати за допомогою рівнянь першого та інших порядків та/або існує велика різниця між експериментальним значенням V_{O_2} та розрахованим необхідно скористатися рівняннями, що описують паралельний процес дезактивації каталізатора. В цьому випадку треба визначити ефективну константу швидкості та константу швидкості дезактивації каталізатора.

8. Провести дослідження при 5, 10, 15, 20, 30, 35, 40°C. Визначити ефективні константи та знайти енергію активації.

9. Порівняти одержані константи і зробити висновки про вплив обробки поверхні на каталітичну активність комплексних сполук в реакції розкладання пероксиду водню.

Робота № 5.

ДОСЛІДЖЕННЯ КАТАЛІТИЧНОЇ АКТИВНОСТІ СИСТЕМ НА ОСНОВІ АВ В РЕАКЦІЇ ОКИСНЕННЯ АСКОРБІНОВОЇ КИСЛОТИ

Мета роботи: Провести іммобілізацію комплексних сполук (металів) на поверхні АВ. Дослідити вплив попереднього окиснення поверхні АВ на іммобілізацію комплексних сполук (металів) і на каталітичні властивості одержаних систем в реакції окиснення аскорбінової кислоти.

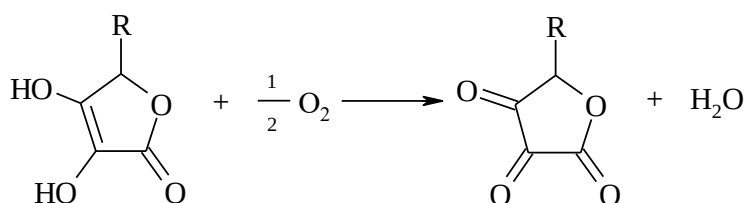
Методика роботи:

I. Модифікування АВ, та дослідження властивостей одержаних систем.

Попередня обробка АВ, нанесення активного компоненту та дослідження одержаних каталізаторів проводиться так само як і в роботі 4 (див. п. І).

II. Вивчення каталітичної активності систем на основі АВ в реакції окиснення аскорбінової кислоти

Дослідження окиснення аскорбінової кислоти (H_2A) киснем повітря проводиться спектрофотометричним методом. За кінетикою окиснення аскорбінової кислоти сліdkували, визначаючи інтенсивність її поглинання при $\lambda=265$ нм. Експеримент проводиться у зовнішньому реакторі при постійному перемішуванні з відбором проб через певні проміжки часу та вимірюванням їх оптичної густини. Рівняння реакції можна записати так:

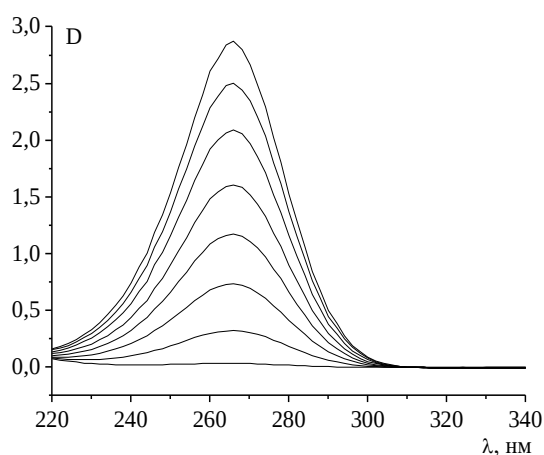


R - $\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$

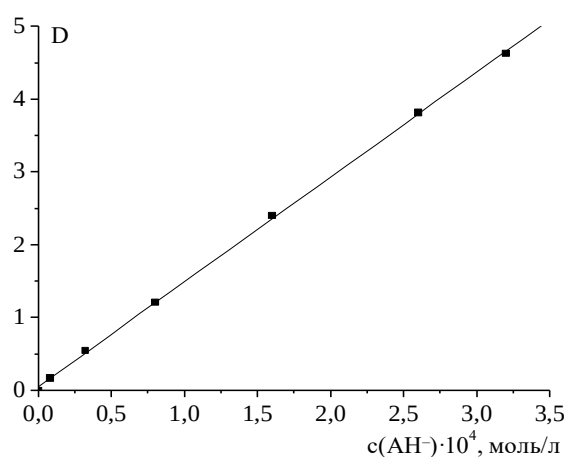
аскорбінова кислота

дегідроаскорбінова кислота

На рис. 13.4 наведено частини спектру розчину аскорбінової кислоти різної концентрації (а) та калібрувальний графік, одержаний на основі серії спектрів (б). Видно, що максимуми спектрів за різної концентрації H_2A спостерігаються за однакової довжини хвилі $\lambda_{\text{макс.}}=265$ нм. Калібрувальний графік в усьому досліджуваному інтервалі концентрацій $АН_2$ є прямою лінією (рис. 13.4 б).



а



б

Рис. 13.4. Частини спектру розчинів аскорбінової кислоти різної концентрації (а) та калібрувальний графік одержаний на їх основі (б).

Рівняння калібрувального графіку для АН_2 має вигляд:

$$y = 0,055 \pm 0,021 + (1499,794 \pm 123,049)x,$$

$$\varepsilon = 15000 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}.$$

Порядок виконання роботи.

1. Початкова концентрація аскорбінової кислоти варіюється в межах $0,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Наважка АВ складає 0,1 г. Загальний об'єм реакційної суміші складає 200 мл.

2. У реактор налити необхідну кількість дистильованої води, включити мішалку, додати каталізатор, буферний розчин, потім додати розчин аскорбінової кислоти. (В умовах реакції за $\text{pH}=6,86$ кислота дисоційована і відбувається окиснення аскорбат моноаніону – HA^-).

3. Концентрацію аскорбінової кислоти в будь-який момент часу розраховують з використанням калібрувальної залежності. Результати заносять в таблицю.

τ , хв.	c_{HA^-} , моль/л	$r = dc_{\text{HA}^-}/d\tau$	$\ln c_{\text{HA}^-}$	$\ln(dc_{\text{HA}^-}/d\tau)$

4. Побудувати залежності $\ln(dc_{\text{HA}^-}/d\tau) = f(\ln c_{\text{HA}^-})$ і визначити порядок за аскорбіновою кислотою. Якщо порядок реакції є дуже близьким до одиниці, то побудувати кінетичну залежність у координатах $\ln c_{\text{HA}^-} = f(\tau)$ і визначити константу швидкості реакції, а також зробити висновок про можливі зміни механізму протягом перебігу реакції.

5. Якщо формальний порядок за аскорбіновою кислотою менше за одиницю, то будують залежність в координатах $r/c_{\text{HA}^-} = f(c_{\text{HA}^-})$ і визначають ефективні константи.

6. Провести дослідження за різної концентрації розчиненого кисню, та визначити залежність констант від його концентрації.

7. Провести дослідження при 5, 10, 15, 20, 30, 35, 40 °С. Визначити ефективні константи та знайти енергію активації.

8. Запропонувати кінетичну схему окиснення аскорбінової кислоти.

9. Порівняти одержані константи і зробити висновки про вплив обробки поверхні на каталітичну активність комплексних сполук в реакції розкладанні пероксиду водню.

ЛІТЕРАТУРА:

1. Ермаков Ю.И. Закрепленные комплексы на окисных носителях в катализе. / Ермаков Ю.И., Захаров В.А., Кузнецов Б.Н. – Новосибирск: Наука. – 1980. – 280 с.
2. Лисичкин Г.В. Гетерогенные металлокомплексные катализаторы. / Лисичкин Г.В., Юффа А.Я. – М.: Химия. – 1981. – 196 с.
3. Хартли Ф. Закрепленные металлокомплексы. Новое поколение катализаторов. / Хартли Ф. – М.: Мир. – 1989. – 275 с.
4. Голодец Г.И. Гетерогенно-каталитические реакции с участием молекулярного кислорода. / Голодец Г.И. – К.: Наукова думка, 1977. – 366 с.
5. Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry. / Nakamoto K. – Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2009. – 408 p.
6. Задерна А. Методы анализа поверхностей. / Задерна А. пер. с англ. М: Мир, 1979. – 582 с.
7. Wagner C. D., Allison J. W., Rumble J. R. Jr. et al. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, Versions 3.5 and 4.0, NIST, Gaithersburg, 2003. <http://srdata.nist.gov/xps/>
8. Уэндландт У. Термические методы анализа. / Уэндландт У. – М.: Мир, 1978. – 526 с.
9. Chorkendorff I. Concepts of Modern Catalysis and Kinetics / Chorkendorff I, Niemantsverdriet J. W. Chichester – New York: Wiley-VCH, 2 ed., 2007. – 477 p.
10. Yates J. T. Experimental innovations in surface science: a guide to practical laboratory Methods and Instruments / Yates J. T. – Woodbury, New York: AIP Press, 1997. – 920 p.
11. Kolasinski K. W. Surface science: foundations of catalysis and nanoscience / Kolasinski K. W. New York: Wiley, 2008. – 500 p.

12. Химические и физические свойства углерода. Под ред. Уокера Ф. – М.: Мир, 1969. – 366 с.
13. Шулепов С.В. Физика углеграфитовых материалов. – М.: Metallurgy, 1972. – 254 с.
14. Колышкин Д.А., Михайлова К.К. Активные угли: Справочник. – М.: Химия, 1972. – 52 с.
15. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. – Л.: Химия, 1984. – 216 с.
16. Касаточкин В.И. Переходные формы углерода // Структурная химия углерода и углей. – М.: Наука, 1969. – С.7-19.
17. Элвин Б. Стайлз. Носители и нанесенные катализаторы. – М.: Химия, 1991. – 240с.
18. Фенелонов В.Б. Пористый углерод. – Новосибирск, 1995. – 518 с.
19. Танабе К. Катализаторы и каталитические процессы. – М.: Мир, 1993. – 176 с.
20. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. Учебное пособие для ВУЗов. М.: ИКЦ “ Академкнига ”, 2004. – 679с.
21. Тарковская И.А. Окисленный уголь. – К.: Наукова думка, 1981. – 200 с.
22. Bansal R.C., Donnet J-B., Stoeckli F. Active carbon. – New York, Basel: Marcel Dekker, 1988. – 449 p.