

ГЕТЕРОГЕНИЗИРОВАННЫЕ Rh-Cu МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛЕНИЯ И ИХ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ИК-ФУРЬЕ СПЕКТРОСКОПИИ ДИФФУЗНОГО РАССЕЯНИЯ

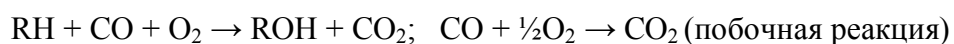
Е.Г. Чепайкин^{1*}, А.П. Безрученко¹, Г.Н. Менчикова¹, О.П. Ткаченко², Л.М. Кустов²

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук, Черноголовка, Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, Москва, Россия.

* echep@ism.ac.ru

В процессах мягкого каталитического окисления для активации кислорода по аналогии с действием биокатализаторов необходимо вводить восстановители [1]. В химических системах в качестве восстановителя наиболее подходящими являются H₂ или СО. Однако для их вовлечения в сопряженные процессы окисления требуется активация. Поскольку окисление алканов, как правило, наиболее эффективно идет в кислых водно-органических средах, то такая активация легче всего осуществляется комплексами металлов платиновой группы [2]. Ранее мы разработали гомогенные каталитические системы, содержащие комплексы родия и палладия в качестве катализаторов и соединения иода, меди и железа в качестве сокатализаторов [3]. Генерирование активных окислителей происходит при взаимодействии кислорода с восстановленными формами сокатализаторов (I, Cu⁺, Fe²⁺). Образование этих восстановленных форм происходит под действием СО на окисленные формы при катализе комплексами Pd или Rh. Общий процесс отражается реакциями:

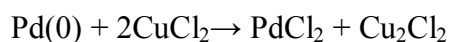
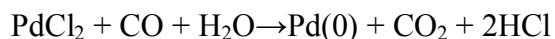


Из этих реакций следует, что окисление СО является составной частью общего процесса.

В качестве кислых сред обычно используются водные растворы перфторкарбоновых кислот – сильно коррозионно-активные соединения. Для избежания контакта аппаратуры с агрессивными средами была поставлена задача разработать катализаторы, представляющие собой растворы гомогенных каталитических систем в высококипящих перфторкарбоновых кислотах, нанесенных на пористые носители. Такие катализаторы действуют в газовой фазе, и ожидается, что в реакции окисления алканов они будут существенно селективнее, чем традиционные

гетерогенные катализаторы [4]. Для конструирования таких катализаторов важно знать их поведение в реакции окисления СО.

Окисление СО – важная реакция с научной и практической точки зрения (обезвреживание выхлопных газов, защита органов дыхания). Среди гомогенных каталитических систем наибольшую активность имеют Pd-содержащие системы, включающие в качестве сокатализаторов соли меди, железа, гетерополикислоты, хиноны. Механизм процесса окисления можно упрощенно представить уравнениями:



Кинетика и механизм этого процесса изучены [2]. При реокислении Pd(0) в Pd²⁺ между Pd(0) и Cu²⁺ осуществляется контакт, по-видимому, за счет образования хлоридных мостиков. Вода является компонентом каталитической системы. Изучена также нанесенная на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ система PdCl₂–CuCl₂, действующая при комнатной температуре и содержании СО < 5% об. [5].

Окисление алканов следует ожидать при 70-90°C, когда катализаторы на основе Pd нестабильны из-за необратимого восстановления Pd(II) в Pd(0). Катализаторы на основе Rh(III) значительно более стабильны. Восстановление Rh(III) в карбонильные комплексы, а также окисление СО в присутствии комплексов Rh такими соединениями как FeCl₃ и хиноны исследованы [2]. Каталитические системы RhCl₃–CuCl₂ и RhCl₃–CuCl₂/γ-Al₂O₃ в реакции окисления СО практически не изучены. Целью настоящей работы является разработка катализаторов, представляющих собой заведомо активные в сопряженном окислении алканов и СО гомогенные родий-медь-хлоридные каталитические системы, нанесенные на носители. Тестом на активность катализаторов выбрана реакция окисления СО, так как было необходимо определить условия приготовления активных и стабильных к действию СО катализаторов.

Приготовлены и испытаны в реакции окисления СО катализаторы с содержанием Rh=1.5 % мас. и Cu=3.5 % мас.: К-1 – RhCl₃–CuCl₂/γ-Al₂O₃; К-2 – RhCl₃–CuCl₂-C₃F₇COOH/γ-Al₂O₃ (C₃F₇COOH=5.7 % мас.); К-3 – RhCl₃–CuCl₂-C₆F₅COOH/γ-Al₂O₃ (C₆F₅COOH=5% мас.), а также образцы сравнения RhCl₃/γ-Al₂O₃ (К-4) и CuCl₂/γ-Al₂O₃ (К-5). Перфторкарбоновые кислоты введены для моделирования условий действия гомогенных систем [3]. Результаты испытаний катализаторов приведены в табл. 1. Катализатор К-1 активен и стабилен при 70–90 °С (оп.1-4). Катализаторы К-2

(оп 5, 6) и К-3 (оп. 7, 8), содержащие перфторкарбоновые кислоты, стабильны, но менее активны при 80–90°C. Каталитическая активность возрастает при увеличении содержания меди и паров воды. Образцы К-4 и К-5 каталитическую активность не проявили.

Таблица 1. Результаты испытаний катализаторов Кт-1, Кт-2 и Кт-3 в реакции окисления СО. Количество катализатора 2.1 г. ($V = 4.2 \text{ см}^3$). Состав газа (% об.): $\text{O}_2 = 9.67$, $\text{CO} = 5.12$, остальное – гелий.

№	$T_{\text{реакт}}$, °С	Пары воды, % об.	W , час ⁻¹	Конверсия СО, %	А Моль CO_2 /моль Rh/час
1	70	2.8	251	83.7	14.0
2	80	2.8	280	92.4	17.5
3	90	2.8	351	88	20.7
4	90	19.8	780	87.6	45.3
5	80	2.8	553	69.7	25.2
6	90	7.4	627	78.0	32.4
7	80	7.4	280	50.4	8.3
8	90	7.4	290	68.5	11.8

Примечание: оп. 1-4 – К-1; оп. 5, 6 – К-2; оп. 7, 8 – К-3

Катализаторы К-1, К-2, образцы сравнения К-4 и К-5, а также катализатор К-2, который в течение длительного времени обрабатывали СО и хранили на воздухе (К-6), исследованы методом ИК-Фурье спектроскопия диффузного рассеяния (DRIFTS) при комнатной температуре [6]. Отнесение полос поглощения в спектрах проведено с учетом литературных данных [7–10]. Обзорные спектры свежеприготовленных образцов К-1, К-2, К-4 и К-5 в диапазоне 400-4000 см^{-1} не отличаются от спектра $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Образцы вакуумировали в течение 5 мин до остаточного давления около $8 \cdot 10^{-3}$ Торр, затем в кювету напускали СО (20-30 Торр) и выдерживали длительное время, периодически записывая спектры. Для удовлетворительного соотношения сигнал/шум накапливали 500 спектров. В образце К-4 при выдержке в СО образование карбонильных комплексов начинается уже через 5 мин с монокарбонила $\text{Rh}^{3+}\text{-CO}$ (2126 см^{-1}). Затем появляются полосы 2092 см^{-1} (сим. колебания дикарбонила $\text{Rh}^+(\text{CO})_2$) и 2023 см^{-1} (асим. колебания дикарбонила $\text{Rh}^+(\text{CO})_2$), интенсивность которых нарастает. Через 175 мин в кювету напущен воздух до атмосферного давления. Через 75 часов

интенсивность полос 2092 см^{-1} и 2023 см^{-1} возросла. Таким образом, в условиях отсутствия CuCl_2 , дикарбонил $\text{Rh}^+(\text{CO})_2$ довольно устойчив на воздухе, и хорошо заметно возрастание интенсивности характеристических полос. Полоса от монокарбонила $\text{Rh}^{3+}-\text{CO}$ по-прежнему присутствует в спектре. Помимо этого, в спектре появляется слабая полоса адсорбированного CO_2 (2345 см^{-1}), образующегося при восстановлении Rh^{3+} до Rh^+ монооксидом углерода. В тех же условиях в образце К-5 образуется $\text{Cu}^+(\text{CO})$ (полоса 2114 см^{-1}), которая не исчезает после напуска воздуха даже через 100 часов. На начальной стадии взаимодействия К-5 с CO по полосе 2167 см^{-1} обнаруживается $\text{Cu}^{2+}(\text{CO})$. Следовательно, образцы К-4 и К-5 образуют карбонильные комплексы низковалентных Rh и Cu , устойчивые на воздухе. Оба образца не проявляют каталитической активности в реакции окисления CO .

Взаимодействие CO с образцом К-1, собственно и являющимся катализатором, начинается с образования $\text{Rh}^{3+}(\text{CO})$ (полоса 2124 см^{-1}). Затем появляются полосы 2020 см^{-1} (асим. колебания $\text{Rh}^+(\text{CO})_2$ и уширенная полоса 2113 см^{-1} , которая является суперпозицией полос сим. колебаний $\text{Rh}^+(\text{CO})_2$ и колебаний $\text{Cu}^+(\text{CO})$). С течением времени интенсивность полос 2020 см^{-1} и 2103 см^{-1} увеличивается. После напуска воздуха через 41 час полосы при 2020 см^{-1} и 2103 см^{-1} исчезают и появляется полоса 2124 см^{-1} ($\text{Rh}^{3+}(\text{CO})$) с низкочастотным плечом, характеризующим монокарбонил $\text{Cu}^+(\text{CO})$. Слабоинтенсивная полоса при 2343 см^{-1} , принадлежащая адсорбированному CO_2 , появляется в спектре уже через 1.5 ч выдержки в CO (за счет восстановления Rh^{3+} и Cu^{2+} монооксидом углерода) и слегка возрастает в присутствии воздуха. Таким образом, образец К-1 способен медленно окислять CO под действием воздуха при комнатной температуре.

Есть небольшие отличия в положении полос в спектрах образца К-1 от К-4 и К-5. Наблюдается сдвиг полосы асим. колебаний $\text{Rh}^+(\text{CO})_2$ в К-4 (2023 см^{-1}) до 2020 см^{-1} в К-1. Полоса, приписываемая суперпозиции полос сим. колебаний дикарбонила $\text{Rh}^+(\text{CO})_2$ и монокарбонила $\text{Cu}^+(\text{CO})$ в спектре К-1 с течением времени смещается от 2113 см^{-1} до 2103 см^{-1} . Возможно, эти сдвиги связаны с образованием гетероядерных карбониллов Rh^+ и Cu^+ , связанных хлоридными мостиками. Иным образом объяснить обсуждаемые спектры, да и сам факт катализа реакции окисления CO не представляется возможным. Интересно поведение образца К-2, содержащего кроме RhCl_3 и CuCl_2 еще и гептафтормасляную кислоту. Напомним, что $\text{C}_3\text{F}_7\text{COOH}$ введена с

одной стороны в качестве высококипящего растворителя, а с другой – сильно кислого компонента каталитической системы.

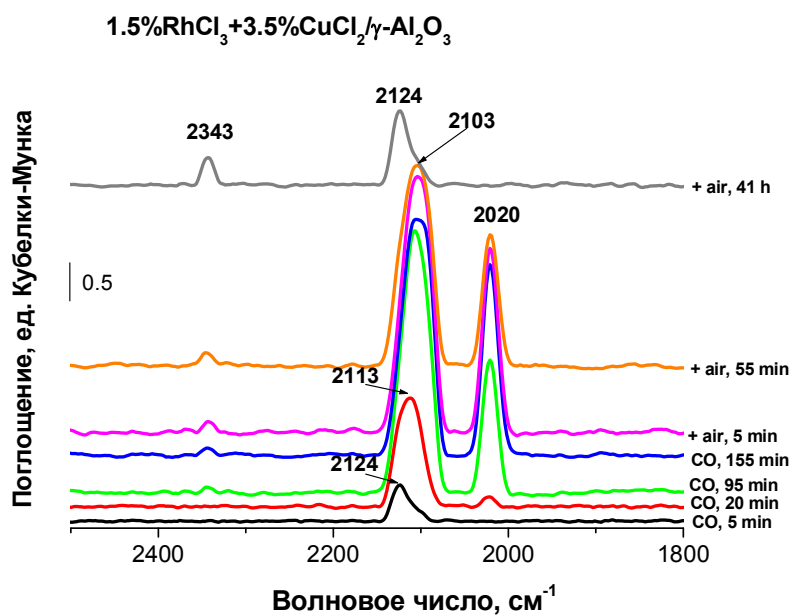


Рис. 1. Спектры катализатора К-1.

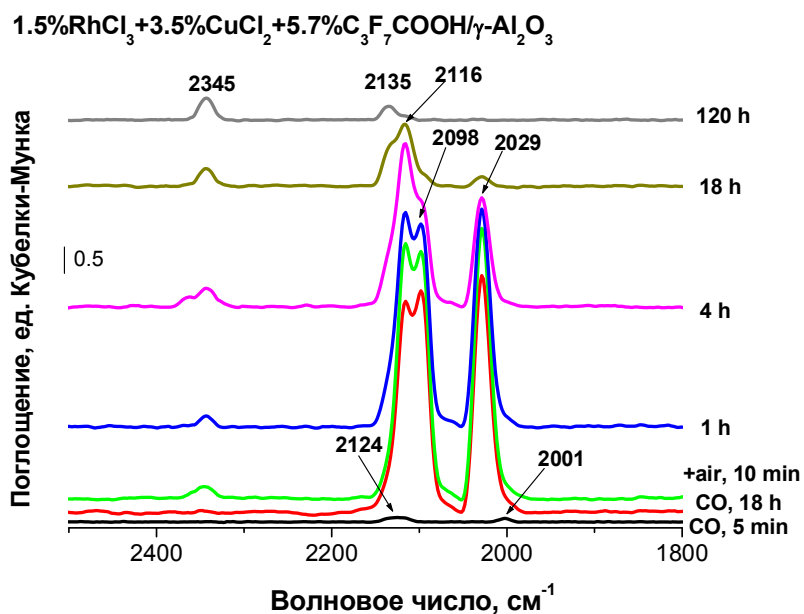


Рис. 2. Спектр катализатора К-2.

При взаимодействии с CO полоса асим. колебаний Rh⁺(CO)₂ проявляется при 2029 см⁻¹, т.е. происходит заметное смещение по сравнению с К-1 на 6 см⁻¹. Кроме того наблюдается частичное разрешение полос симметричных колебаний Rh⁺(CO)₂ (2098 см⁻¹

¹) и $\text{Cu}^+(\text{CO})$ (2116 cm^{-1}). После напуска воздуха появляется полоса 2345 cm^{-1} (CO_2), а остальные три полосы в течение 4 ч сохраняются, а потом исчезают. Через 120 часов остается только полоса 2135 cm^{-1} ($\text{Rh}^{3+}-\text{CO}$). Отметим, что $\text{Rh}^+(\text{CO})_2$ при окислении расходуется быстрее, чем $\text{Cu}^+(\text{CO})$. Смещение (сдвиг) полос в спектре К-2 от К-1 и К-4, как мы полагаем, связано с образованием гетероядерных мостиковых карбоксилатов. В обзорном спектре К-6 (который взят после каталитической реакции) имеются три полосы: 2079 cm^{-1} , 2023 cm^{-1} и 1804 cm^{-1} . Первые две полосы относятся к симметричным и ассиметричным колебаниям дикарбонила $\text{Rh}^+(\text{CO})_2$, а полоса при 1804 cm^{-1} может быть отнесена как к колебаниям мостиковой карбонильной группы в комплексе Rh, а возможно, и гетероядерного Rh–C(O)–Cu соединения, так и к карбонатным структурам. Эти полосы затем не проявляются в спектре К-6, поскольку для обнаружения полос, образующихся при адсорбции CO на предварительно вакуумированном образце, из спектра с адсорбированным CO вычитается спектр вакуумированного образца. Спектры катализаторов К-1 и К-6 в диапазоне $1800\text{-}2400\text{cm}^{-1}$, как и можно было ожидать, практически одинаковы.

Таким образом, приготовленные гетерогенизированные катализаторы проявляют приемлемую активность в реакции окисления CO в условиях проточной по газу системы. Методом DRIFTS показано образование карбонильных комплексов Rh и Cu.

Литература

- [1] А.Е. Шилов, Г.Б. Шульпин, Активация и каталитические реакции углеводородов, Москва, «Наука», 1995, с.163-195.
- [2] Д.В. Сокольский, Я.А. Дорфман, Катализ лигандами в водных растворах. Наука, Алма-Ата, 1972, с. 336.
- [3] Е.Г. Чепайкин Успехи химии, 80, (2011) 384-416.
- [4] В.С. Арутюнов, О.В. Крылов, Окислительные превращения метана, М.: Наука. 1998, с.162, 185.
- [5] Котырева, И.В. Ошанина, К.Ю. Одинцов, Л.Н. Брук, О.Н. Темкин. Кинетика и катализ, 49 (2008) 22-33.
- [6] L.M. Kustov, Topics in Catalysis, 4, (1995) 131.
- [7] A.A. Davydov, Molecular Spectroscopy of Oxide Catalyst Surfaces, Wiley Interscience Publ., 2003, p. 466.
- [8] K.I. Hadjiivanov, G.N. Vayssilov, Adv. Catal., 47, (2002) 307-501.

- [9] N. Sheppard, T. T. Nguyen in *Advances in Infrared and Raman Spectroscopy, Vol.5, chapter 2* (Eds: R.E. Hester, R.J.H. Clark), Heyden and Son, London, 1978.
- [10] C.P. Kubiak, R. Eisenberg, JACS, 102, (1980) 3637-3639.