

ОСЦИЛЛЯЦИИ ПРИ ОКИСЛЕНИИ СО НА ГЕТЕРОГЕНИЗИРОВАННЫХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

Е.Г. Чепайкин*, А.П. Безрученко, Г.Н. Менчикова

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук, Черноголовка, Россия
[*echep@ism.ac.ru](mailto:echep@ism.ac.ru)

Осциллирующие реакции впервые обнаружены Белоусовым в 1951 г. и позже исследованы Жаботинским при окислении органических соединений с активированными связями С–Н сильными окислителями (KBrO_3) в присутствии каталитической системы $\text{Ce(III) / Ce(IV) - Br}^-$ [1]. Колебания происходят из-за изменяющихся во времени концентраций компонентов каталитической системы. Позже было установлено, что окисление H_2 и CO на типичных гетерогенных катализаторах (Ni , Pd , Pt) также протекают в осциллирующем режиме [2]. Мы исследовали реакцию окисления CO на катализаторах, представляющих собой каталитические системы $\text{RhCl}_3 - \text{Cu(II) - C}_n\text{F}_{n+1}\text{COOH}$, $\text{Pd}(\alpha, \alpha\text{-bipy})\text{Cl}_2 - \text{Cu(II) - C}_n\text{F}_{n+1}\text{COOH}$, $n=3$, нанесённые на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Ранее нами было показано, что в гомогенном варианте эти системы эффективны при окислении метана и других лёгких алканов, сопряженном с окислением CO [3]. Задачей данной работы было выявить влияние условий приготовления катализаторов, а также условий эксперимента по окислению на их активность и стабильность. В качестве модельной выбрана реакция окисления CO как составная часть общего процесса окисления алканов.

При исследовании каталитических свойств приготовленных образцов было обнаружено, что в определённых условиях активность катализаторов непостоянна и при этом меняется их цвет. Более детальное изучение показало, что реакция идет в автоколебательном режиме и осцилляции для $\text{Pd}(\alpha, \alpha\text{-bipy})\text{Cl}_2 - \text{CuCl}_2 - \text{C}_3\text{F}_7\text{COOH} / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ наблюдаются при $60\text{-}70^\circ\text{C}$ [4]. Далее оказалось, что и каталитическая система $\text{RhCl}_3 - \text{Cu(II) - C}_3\text{F}_7\text{COOH} / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ действует в реакции окисления CO , но осцилляции наблюдаются при $70\text{-}80^\circ\text{C}$ (рис. 1,2).

Вода является компонентом каталитической системы, концентрация её паров поддерживалась насыщением исходной газовой смеси $\text{CO-O}_2\text{-He}$ парами воды в специальном сатураторе. Анализ реакционной газовой смеси проводился методом газовой хроматографии.

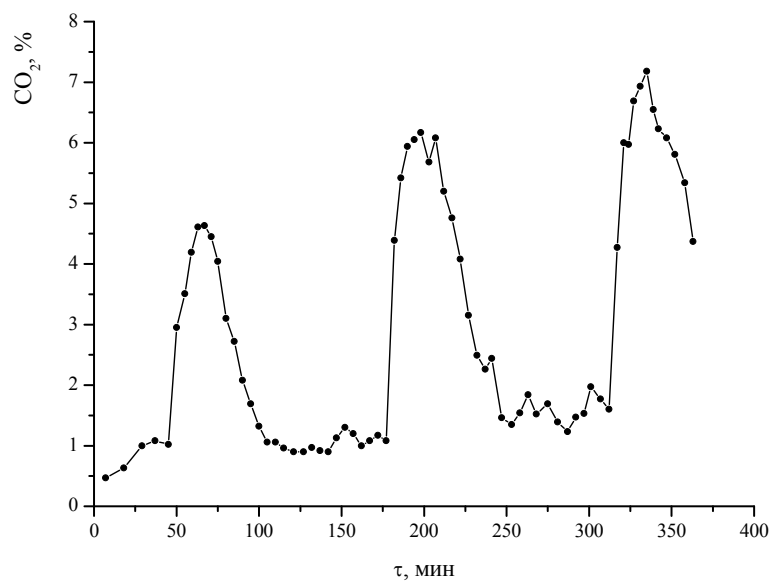


Рис. 1. Кат-р 2.1 гр. (Rh = 1.5% мас., Cu=7.0% мас., C₃F₇COOH=5% /γ-Al₂O₃). Газовая смесь, O₂=3.0 % об., CO=4.7 % об., гелий-остальное). T_{реакц.} = 70°C, W=290 ч⁻¹, H₂O = 9.8%.

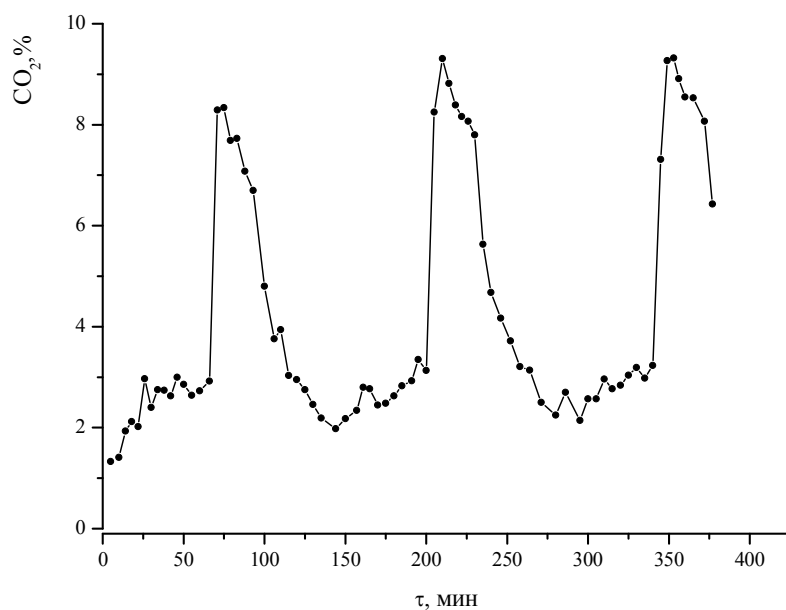
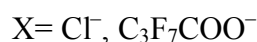
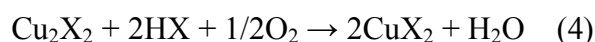
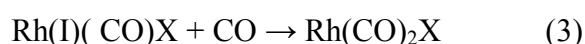
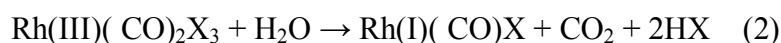
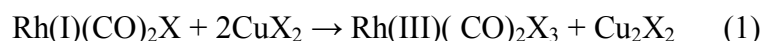


Рис. 2. Кат-р 2.1 гр. (Rh = 1.5% мас., Cu=7.0% мас., C₃F₇COOH=5% /γ-Al₂O₃). Газовая смесь, O₂=3.0 % об., CO=4.7 % об., гелий-остальное). T_{реакц.} = 80°C, W=285 ч⁻¹, H₂O = 9.8%.

Предварительно методом ИК было установлено, что при взаимодействии с СО на поверхности катализаторов образуются карбонильные комплексы Pd(I,II) или Rh(I,III). Методом ЭПР было показано, что каждая молекула карбонила Pd или Rh на поверхности γ -Al₂O₃ способна взаимодействовать с 7 молекулами Cu(II). Упрощенный механизм окисления СО представлен следующей схемой:



Судя по изменению цвета катализатора, можно предполагать, что с течением времени концентрации высоковалентных и низковалентных интермедиатов компонентов каталитических систем Rh(III) ↔ Rh(I), Pd(II) ↔ Pd(0,I), Cu(II) ↔ Cu(I) изменяются во времени, что и обуславливает наблюдаемые осцилляции.

Возможность протекания процессов, включающих окисление СО в осциллирующем режиме, является важным обстоятельством, которое следует учитывать в дальнейших исследованиях по сопряженному окислению алканов и СО.

Литература

- [1] А.М. Жаботинский, Концентрационные осцилляции, Наука, Москва, 1974.
- [2] М.М. Slin`ko, N.I. Saeger, Oscillating heterogeneous catalytic systems, Elsevier, Amsterdam, 1994.
- [3] Е.Г. Чепайкин, А.П. Безрученко, Г.Н. Менчикова, Н.И. Моисеева, А.Е. Гехман, Нефтехимия, 54, (2014) 380-387.
- [4] Е.Г. Чепайкин, А.П. Безрученко, Г.Н. Менчикова, О.П.Ткаченко, Л.М.Кустов, А.В.Куликов, Изв. АН, сер. хим., 10, (2017) 1934-1936.