

## 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. Мерджанова 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 ( $\text{KBrO}_3$ ) 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  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$  на типичных гетерогенных катализаторах ( $\text{Ni}$ ,  $\text{Pd}$ ,  $\text{Pt}$ ) также протекают в осциллирующем режиме [2]. Мы исследовали реакцию окисления  $\text{CO}$  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  $\text{CO}$  [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  $\text{CO}$  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  $\text{CO}$ , 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.

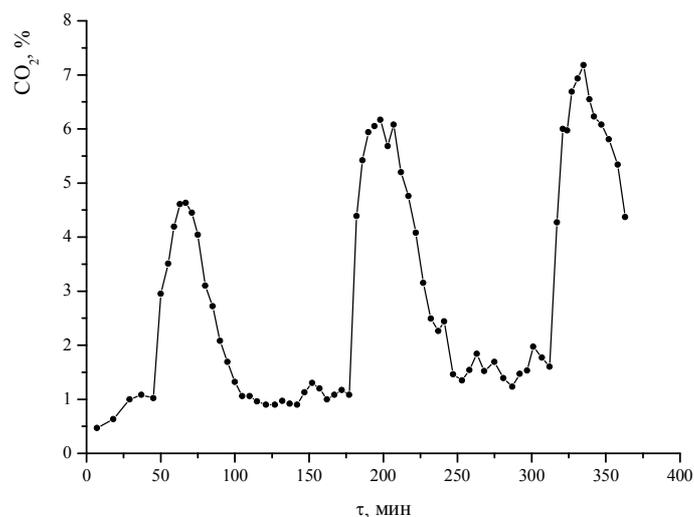


Рисунок 1. Катализатор 2.1 гр. (Rh = 1.5% мас., Cu=7.0% мас., C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>COOH=5% / $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Газовая смесь, O<sub>2</sub>=3.0 % об., CO=4.7 % об., гелий – остальное). T<sub>реакц.</sub>= 70°C, W=290 ч<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>O = 9.8%.

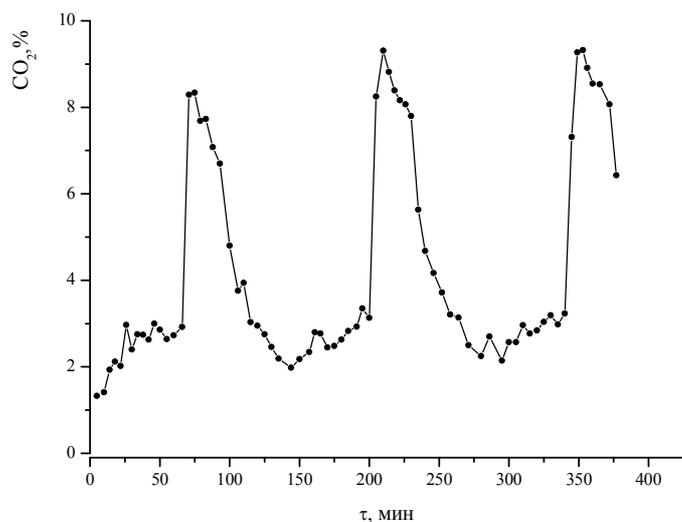
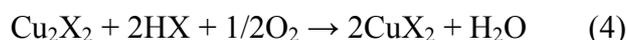
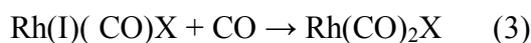
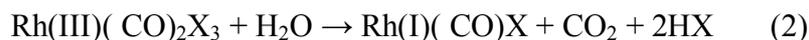
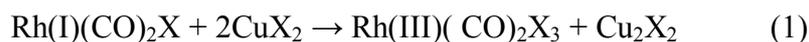


Рисунок 2. Катализатор 2.1 гр. (Rh = 1.5% мас., Cu=7.0% мас., C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>COOH=5% / $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Газовая смесь, O<sub>2</sub>=3.0 % об. CO=4.7 % об., гелий-остальное). T<sub>реакц.</sub>= 80°C, W=285 ч<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>O = 9.8%.

Предварительно методом ИК было установлено, что при взаимодействии с CO 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  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> способна взаимодействовать с 7 молекулами Cu(II). Упрощённый механизм окисления CO представлен следующей схемой:



Судя по изменению цвета катализатора, можно предположить, что с течением времени концентрации высоковалентных и низковалентных интермедиатов компонентов каталитических систем  $\text{Rh(III)} \leftrightarrow \text{Rh(I)}$ ,  $\text{Pd(II)} \leftrightarrow \text{Pd(0,I)}$ ,  $\text{Cu(II)} \leftrightarrow \text{Cu(I)}$  изменяются во времени, что и обуславливает наблюдаемые осцилляции.

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

### 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.