

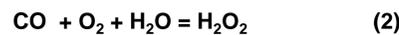
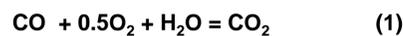


Окисление CO в CO₂ в каталитической системе на основе комплексов родия

¹Путин А.Ю., ¹Макаренкова Л.В., ¹Брук Л.Г.

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет» (РТУ МИРЭА), Москва, e-mail: putin@mirea.ru

Сопряженный процесс с химической индукцией можно организовать целенаправленно для получения необходимых продуктов в мягких условиях из доступного сырья. Для этого необходимо найти базовую реакцию, не имеющую термодинамических и кинетических ограничений в используемом диапазоне условий, которая будет источником ключевого интермедиата (или катализатора) реакции получения целевого продукта [1-3]. Одна из наиболее часто используемых (самопроизвольно или направленно) базовых реакций – окисление CO в CO₂ (1), которая может служить источником разнообразных интермедиатов, участвующих в реакциях различного типа.



Эта реакция была использована для сопряжения с реакцией окисления воды до пероксида водорода (II) и с реакцией окисления этилена до ацетальдегида [4] в растворах фосфиновых комплексов палладия L₂PdX₂ [5]. Исследования показали, что реакция (2) эффективно катализируется фенатропиновыми комплексами PdX₂ в двухфазных системах [6] и в гомогенных водноорганических средах, содержащих только PdX₂ (X-Br, I), при 30° [1-3]. Наиболее эффективными растворителями являются простые циклические эфиры (1,4-диоксан и тетрагидрофуран), а из ряда галогенидов палладия лучшим для этой реакции является бромид палладия [3]. Возможность протекания реакции окисления CO в CO₂ в системе на основе трихлорида родия, а также сопряженной с ней реакции окисления алканов, была показана в работе [7].

Основной целью данной работы является исследование протекания реакции окисления CO в CO₂ в каталитической системе RhCl₃ – H₂O и возможности получения пероксида водорода в сопряжении с этой реакцией (1, 2).

Эксперименты проводили на установке, основным узлом которой является проточный по газу термостатируемый реактор типа «идеального смешения». Состав газовой смеси и степень чистоты индивидуальных газов определяли методом газоадсорбционной хроматографии. Скорость образования CO₂ рассчитывали на основе результатов анализа состава газа на выходе из реактора по следующей формуле:

$$R_{\text{CO}_2} = \frac{V * C_{\text{CO}_2}}{V_m * V_{\text{кат}}}$$

где R_{CO₂}, моль/(л_{кат}*ч) – скорость образования CO₂; V – объемный поток газа на выходе из реактора, л/ч (н.у.); C_{CO₂} – объемная доля CO₂ в газе; V_{кат} – молярный объем при н.у. (22.4 л/моль); V_{кат} – объем каталитического раствора, л.

На рисунках 1 – 4 приведены результаты предварительных экспериментов.

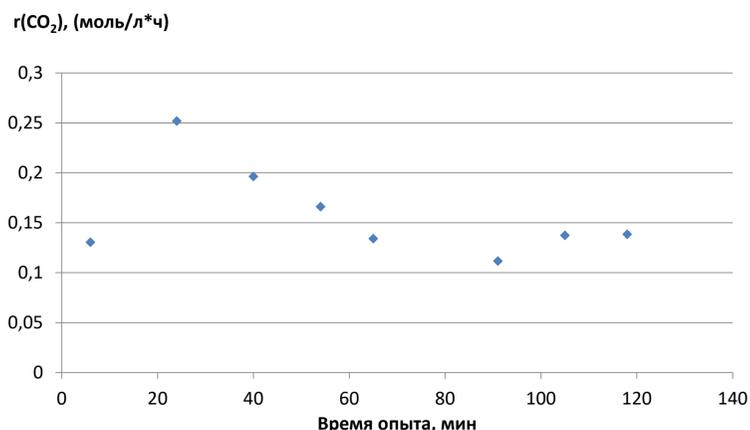


Рис.1 – Зависимость скорости образования CO₂ (моль/л*час) от времени опыта (мин) при 70°C, соотношение CO:O₂ = 1:1

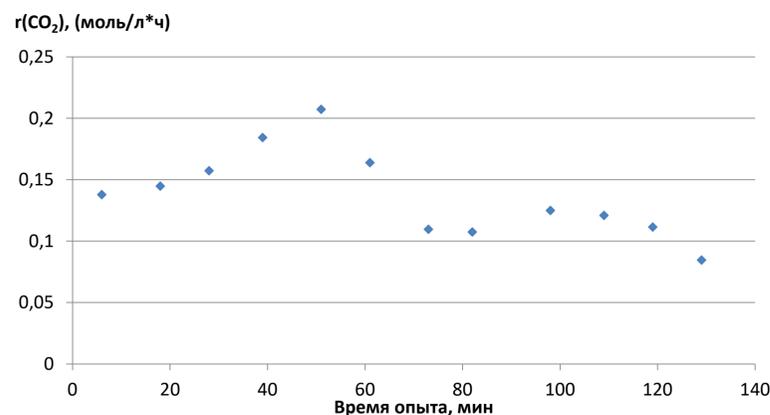


Рис.2 – Зависимость скорости образования CO₂ (моль/л*час) от времени опыта (мин) при 80°C, соотношение CO:O₂ = 1:1

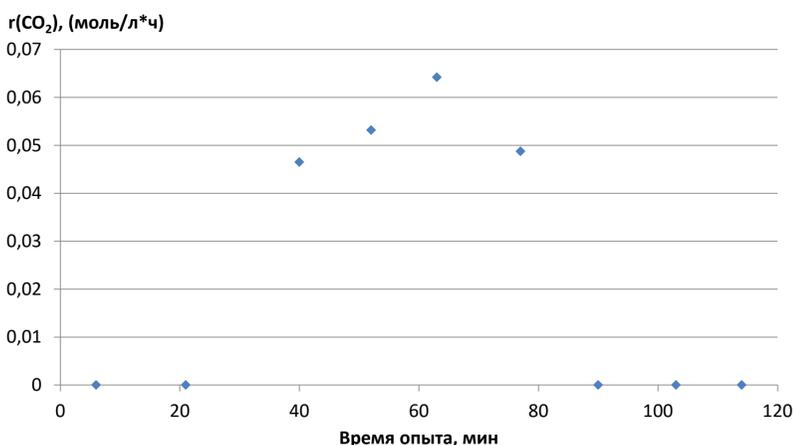


Рис.3 – Зависимость скорости образования CO₂ (моль/л*час) от времени опыта (мин) при 70°C, соотношение CO:O₂ = 1:3

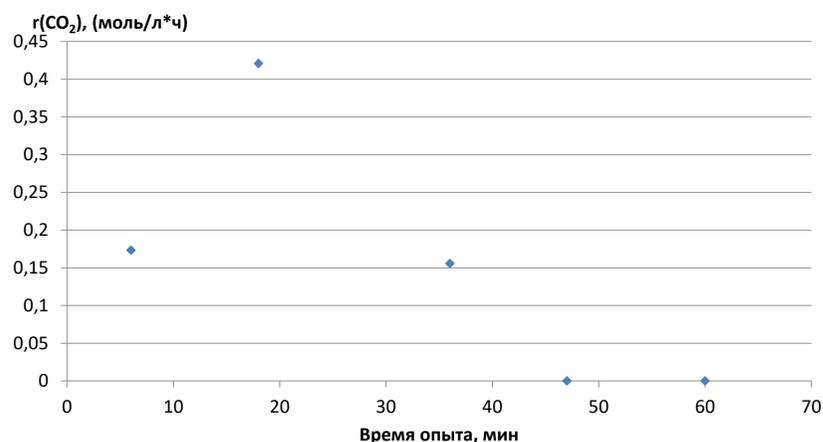


Рис.4 – Зависимость скорости образования CO₂ (моль/л*час) от времени опыта (мин) при 70°C, соотношение CO:O₂ = 3:1

Заключение

1. Установлена возможность протекания реакции окисления CO в CO₂ в каталитической системе RhCl₃ – H₂O. В ходе предварительных экспериментов показано, что реакционная система наиболее активна и стабильна при t = 70°C (P = 1 атм). Оптимальное объемное соотношение CO:O₂ ~ 1:1.
2. Методом иодометрического титрования подтверждено образование пероксида водорода в реакционной смеси. Таким образом, в каталитической системе RhCl₃ – H₂O возможно протекание сопряженного процесса окисления CO и H₂O до H₂O₂ и CO₂ (2).

Список литературы

- [1] Брук Л.Г., Ошанина И.В., Городский С.Н., Темкин О.Н. // Рос. хим. журн., 2006. Т. 50. №4. С. 103.
- [2] Абдуллаева А.С., Тимашова Е.А., Букина Е.Ю. и др. // Вестник МИТХТ. 2008. Т. 3. № 4. С. 63.
- [3] Брук Л.Г., Темкин О.Н., Абдуллаева А.С. и др. // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51. № 5. С. 702.
- [4] Лихолобов В.А., Ермаков Ю.И. // Кинетика и катализ. 1980. Т. 21. № 4. С. 904.
- [5] Зудин В.П., Лихолобов В.А., Ермаков Ю.И. // Кинетика и катализ. 1977. Т. 18. Вып. 4. С. 921.
- [6] Bianchi D., Bortolo R., D'Aloisio R., Ricci M. // J. Mol. Cat. A: Chem. 1999. V.150. p.87.
- [7] Чапайкин Е.Г., Безрученко А.П., Менчикова Г.Н. и др. // Кинетика и катализ. 2018. Т. 59. № 2. С. 177-187.