

УДК 542.97::542.943::547.313.3+547.384

ГОМОГЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ НА ОСНОВЕ РАСТВОРОВ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТ. V. РАЗРАБОТКА ДВУХСТАДИЙНОГО ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ ПРОПИЛЕНА В АЦЕТОН

© 2023 г. Ю. А. Родикова^а, *, Е. Г. Жижина^а^аФГБУН ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: rodikova@catalysis.ru

Поступила в редакцию 03.04.2023 г.

После доработки 21.04.2023 г.

Принята к публикации 15.05.2023 г.

Представлены исследования по разработке гомогенного бесхлоридного 2-стадийного процесса (1 – целевая реакция, 2 – регенерация катализатора) окисления пропилена в ацетон кислородом в присутствии катализатора $Pd_{aq}^{2+} + Mo-V-P$ -гетерополикислота (ГПК- x , x – число атомов V). Получено кинетическое уравнение целевой реакции, предложен механизм. Показано, что наиболее эффективны катализаторы на основе высокованадиевых модифицированных (некеггиновских) составов ГПК- x_m . Кинетика окисления C_3H_6 в присутствии растворов кеггиновских ГПК- x и ГПК- x_m одинакова, однако *технологичными* оказались только катализаторы $Pd_{aq}^{2+} + ГПК-x_m$. Они имеют высокую термостойкость (до 180°C), позволяющую осуществлять быструю регенерацию катализатора кислородом. Это выгодно отличает катализаторы на основе ГПК- x_m от кеггиновских ГПК- x , термостойкость которых ограничена 140°C. Возможность быстрой регенерации катализатора позволила замкнуть 2-стадийный каталитический цикл окисления C_3H_6 в ацетон кислородом и открыла перспективу для практической реализации процесса в присутствии $Pd_{aq}^{2+} + ГПК-x_m$. Проведены успешные испытания катализатора на стабильность.

Ключевые слова: гомогенный металлокомплексный катализ, пропилен, окисление, Pd-содержащие каталитические системы, гетерополикислота

DOI: 10.31857/S045388112306014X, EDN: KWCNUQ

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение
2. Особенности кинетики окисления пропилена в растворе аквакомплекса Pd^{II} и *n*-бензохинона
3. Особенности двухстадийного процесса окисления пропилена кислородом в растворах аквакомплекса Pd^{II} и Mo-V-P-гетерополикислот

Сокращения и обозначения: ГПК – гетерополикислота; ГПК- x – Mo-V-P-гетерополикислота; x – число атомов ванадия(V); ОДО – обратимо действующий окислитель; Q – *n*-бензохинон; МЭК-процесс – реакция окисления *n*- C_4H_8 в метилэтилкетон; ГПК- 7_m – Mo-V-P-гетерополикислота брутто-состава $H_{11}P_4Mo_{18}V_7O_{87}$; H_m ГПК- x – восстановленная на m электронов форма ГПК- x ; m – степень восстановления раствора катализатора; ГПА – гетерополианион; ГПК- 10_m – Mo-V-P-гетерополикислота брутто-состава $H_{17}P_3Mo_{16}V_{10}O_{89}$; E – редокс-потенциал; НВЭ – нормальный водородный электрод; ν – частота встряхиваний реактора; E_a – кажущаяся энергия активации; W – скорость реакции; ρ – плотность; η – вязкость.

4. Особенности окисления пропилена в растворах аквакомплекса Pd^{II} и модифицированных ГПК- x_m
5. Кинетика и механизм окисления пропилена в растворе $Pd_{aq}^{2+} + ГПК-7_m$ брутто-состава $H_{11}P_4Mo_{18}V_7O_{87}$
 - 5.1. Синтез 0.25 М раствора ГПК- 7_m и приготовление катализатора $Pd_{aq}^{2+} + ГПК-7_m$
 - 5.2. Методика окисления C_3H_6 и полученные кинетические кривые
 - 5.3. Механизм реакции (IV) окисления C_3H_6 в ацетон в растворе $Pd_{aq}^{2+} + Mo-V-P$ -ГПК
6. Регенерация раствора катализатора $Pd_{aq}^{2+} + ГПК-x_m$ кислородом
7. Многоцикловые испытания катализатора $Pd_{aq}^{2+} + ГПК-x_m$ и вопросы технологии двухста-

дийного процесса окисления пропилена кислородом

8. Заключение

1. ВВЕДЕНИЕ

Селективное окисление олефинов молекулярным кислородом в окисгенированные соединения с применением металлокомплексных катализаторов является важной реакцией, часто используемой в органическом синтезе и в промышленной химии [1–5]. Первым примером такого процесса, реализованным на практике фирмами “Wacker-Chemie” и “Farbwerke Hoechst”, стало превращение этилена в ацетальдегид в присутствии гомогенной *Вакер*-системы $\text{PdCl}_2/\text{CuCl}_2/\text{O}_2$, предложенной еще в конце 1950-х гг. [6, 7] и претерпевшей за последующие годы целый ряд модификаций [8]. В такой системе в водном растворе катализатора сначала протекает стехиометрическая реакция взаимодействия PdCl_2 с олефином, в результате которой образуется продукт, а PdCl_2 восстанавливается до Pd^0 (лимитирующая стадия процесса). Затем Cu^{II} регенерирует Pd^{II} , восстанавливаясь до Cu^{I} , которая, в свою очередь, легко окисляется кислородом, замыкая каталитический цикл [9]. Следовательно, CuCl_2 в этой гомогенной каталитической системе является *обратимо действующим окислителем* (ОДО).

Последующее расширение круга окисляемых олефинов потребовало увеличения активности каталитической системы, для чего использовались высокие концентрации CuCl_2 в сильно кислых растворах HCl . Повышение $[\text{Cl}^-]$ приводило к возрастанию редокс-потенциала пары $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ вследствие большей устойчивости хлоридных комплексов Cu^{I} , а также стабилизации Pd^0 в растворе, обеспечивая эффективную регенерацию Pd^{II} . Однако в таких условиях росла коррозионная активность гомогенной системы $\text{PdCl}_2/\text{CuCl}_2$, а также увеличивалось количество побочно образующихся хлоркетонов (>10%). Указанные недостатки ограничивали широкое распространение *Вакер*-системы на процессы окисления большого ряда олефинов в кетоны, поэтому решением возникших проблем могло стать кардинальное изменение состава катализатора путем перехода на *бесхлоридные* системы.

Реакция окисления пропилена в ацетон представляет значительный практический интерес ввиду широкого использования последнего в лакокрасочной и текстильной промышленности, производстве химических веществ, искусственной кожи и т.д. В своей ранней работе [10] мы уже проводили исследование данной реакции, когда приступили к разработке *бесхлоридного* гомогенного катализатора для окисления кислородом низших

алкенов $\text{C}_2\text{--C}_4$ в карбонильные соединения. В указанной работе каталитическое окисление C_3H_6 было изучено в системе $\text{Pd}_{\text{aq}}^{2+} + n$ -бензохинон (Q). Следует отметить, что Q, в отличие от CuCl_2 , не является ОДО, поскольку его восстановленная форма, гидрохинон, не окисляется молекулярным кислородом. Следовательно, двухстадийный процесс окисления олефина кислородом в такой каталитической системе организовать нельзя. Тем не менее основные кинетические закономерности, полученные в бесхлоридной системе $\text{Pd}_{\text{aq}}^{2+} + \text{Q}$ (см. раздел II), позволили сделать ряд важных выводов о механизме окисления C_3H_6 в отсутствие хлорид-ионов. Эти результаты оказались весьма полезны, когда в качестве ОДО для гомогенных катализаторов на основе аквакомплекса Pd^{II} были предложены растворы Мо-V-P-гетерополиоксидот (ГПК- x , x – число атомов V), восстановленные формы которых способны окисляться молекулярным кислородом (см. раздел III). В течение длительного времени катализатор $\text{Pd}_{\text{aq}}^{2+} + \text{ГПК-}x$ для окисления низших олефинов $\text{C}_2\text{--C}_4$ непрерывно совершенствовался [11–18]. При этом в ходе экспериментальных исследований наше внимание было сосредоточено главным образом на процессе окисления $n\text{-C}_4\text{H}_8$ в метилэтилкетон (МЭК-процесс).

Следует отметить, что долгое время для разработки катализаторов применяли растворы ГПК- x традиционного состава Кеггина ($\text{H}_3 + x\text{PMo}_{12-x}\text{V}_x\text{O}_{40}$) [19], имеющие, как оказалось, ряд существенных недостатков. Однако впоследствии удалось разработать способы синтеза высокованадиевых модифицированных (некеггиновских) растворов ГПК – ГПК- x_m , обладающих высокими термостойкостью и окислительной емкостью [20]. Как

будет показано ниже, именно катализаторы $\text{Pd}_{\text{aq}}^{2+} + \text{ГПК-}x_m$ на основе модифицированных растворов Мо-V-P-ГПК оказались наиболее технологичными в окислении низших олефинов, что открыло перспективу для практического использования двухстадийного процесса.

Целью настоящего исследования была разработка высокоселективного бесхлоридного способа окисления C_3H_6 в ацетон кислородом в присутствии катализатора $\text{Pd}_{\text{aq}}^{2+} + \text{ГПК-}x_m$, обладающего высокой термостойкостью и легкой регенерируемостью. В работе обобщаются ранее полученные результаты в присутствии систем $\text{Pd}_{\text{aq}}^{2+} + \text{Q}$ и $\text{Pd}_{\text{aq}}^{2+} + \text{ГПК-}x$, а также проводится сопоставление с новой системой $\text{Pd}_{\text{aq}}^{2+} + 0.25 \text{ М ГПК-}7_m$ брутто-состава $\text{H}_{11}\text{P}_4\text{Mo}_{18}\text{V}_7\text{O}_{87}$, оказавшейся наиболее эффективной и технологичной.

2. ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ ПРОПИЛЕНА В РАСТВОРЕ АКВАКОМПЛЕКСА Pd^{II} И *n*-БЕНЗОХИНОНА

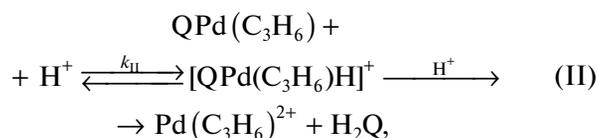
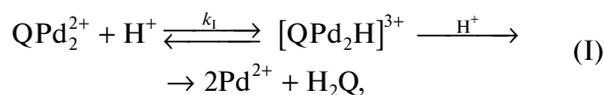
Прежде чем приступить к обсуждению результатов, полученных при окислении C₃H₆ в присутствии каталитической системы Pd_{aq}²⁺ + ГПК-7_м, важно проанализировать главные особенности окисления пропилена в бесхлоридной каталитической системе Pd_{aq}²⁺ + Q, установленные нами в работе [10]. В кислом водном растворе Pd^{II}, находящийся в виде аквакомплекса, быстро восстанавливается пропиленом до комплекса Pd⁰, который стабилизируется координацией с двумя молекулами C₃H₆ и протоном кислоты. Образовавшийся палладий-дипропиленовый комплекс неустойчив в присутствии даже следов хлорид-ионов в растворе. Прямое измерение показало, что при добавлении ионов Cl⁻ к данному комплексу последний быстро разрушается с выделением Pd_{мет} и 2 г-молей C₃H₆ на каждый г-атом палладия в газовую фазу. Очевидно, что разрушение HPd(C₃H₆)₂⁺ под действием ионов Cl⁻ обусловлено их π-донорными свойствами и передачей электронов на орбитали центрального атома. Анализ кинетической кривой позволяет выделить два участка: 1) начальный, нестационарный, характеризующийся быстрым и большим поглощением C₃H₆, который расходуется на восстановление Pd_{aq}²⁺ и образование комплексов с Pd⁰; 2) стационарный, линейный участок, скорость на котором определяется скоростью окисления комплексов Pd⁰ *n*-бензохиноном [10]. Сравнение скоростей реакции на этих участках, а также сопоставление кинетических кривых взаимодействия C₃H₆ с Pd_{aq}²⁺ в присутствии и в отсутствие Q показало, что стадия восстановления Pd_{aq}²⁺ протекает значительно быстрее и, следовательно, не является лимитирующей. Скорость каталитической реакции определяется стадией окисления восстановленного палладия сокатализатором – Q. Это является кардинальным отличием бесхлоридной системы от хлоридной *Вакер*-системы PdCl₂/CuCl₂/O₂, в которой лимитирует этап восстановления Pd^{II} [3, 4, 9].

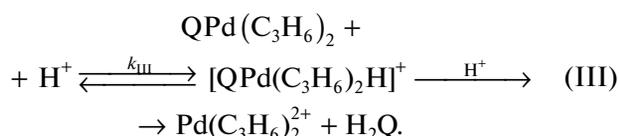
Изучение кинетики реакции в присутствии каталитической системы Pd_{aq}²⁺ + Q позволило установить, что скорость окисления C₃H₆ прямо пропорциональна концентрации Pd при следующих условиях: [Pd_{aq}²⁺] = 5 × 10⁻⁵–5 × 10⁻⁴ г-ион/л; [C₃H₆] = 4.5 × 10⁻³ моль/л; [HClO₄] = 0.5 моль/л; [Q] = 4 × 10⁻² моль/л; T = 20°C [10]. По окислителю наблюдается нулевой порядок реакции, о чем свидетельствует линейный участок на кривых поглощения C₃H₆ вплоть до глубокого восстановле-

ния *n*-бензохинона (до [Q] : [Pd] = 1). Стационарные участки ряда кривых, полученных при различных начальных [Q], совпадают между собой, что также говорит о нулевом порядке по окислителю. Его можно объяснить образованием прочного комплекса Q с восстановленным Pd. Это предположение подтверждается выделением из реакционного раствора красного комплекса состава QPd₂SO₄·3H₂O, содержащего *n*-бензохинон и восстановленный палладий формально в степени I, как это наблюдалось и при окислении этилена в работе [21]. В растворах серной кислоты комплекс осаждается в виде соли с сульфат-ионами, а

в присутствии ClO₄⁻ такой комплекс формируется в растворе, окрашивая его в интенсивно красный цвет, но не выпадает из-за высокой растворимости перхлоратной соли. Вид кинетических кривых и закономерности реакции сохраняются при переходе от кислых растворов Pd(ClO₄)₂ к растворам PdSO₄, в которых последний также находится в виде аквакомплекса [22]. Следует отметить, что красный дипалладиевый комплекс возникает при малой концентрации пропилена: [C₃H₆] ≤ 1 × 10⁻³ моль/л при [HClO₄] = 0.5 моль/л. С ростом концентрации кислоты область существования этого комплекса смещается в сторону еще меньших концентраций C₃H₆. При большой концентрации C₃H₆ красный комплекс, являясь промежуточным соединением, появляется только в самый начальный момент каталитической реакции и исчезает при выходе ее на стационарный режим. Увеличенное поглощение C₃H₆ в начальный момент указывает на присутствие пропиленовых комплексов Pd⁰, которые и определяют реакционный путь на стационарном участке.

При окислении C₃H₆ *n*-бензохиноном установлено также, что скорость каталитической реакции повышается с ростом концентрации кислоты: W ~ [H⁺] при [HClO₄] = 0.1–0.5 моль/л. Однако при [HClO₄] ≥ 1.0 моль/л она уже перестает зависеть от концентрации кислоты [10]. Ускорение реакции кислотой свидетельствует о том, что медленной стадией является редокс-превращение комплексов восстановленного палладия с Q и протонами кислоты по реакциям (I)–(III):





На основании этой схемы скорость реакции должна возрастать с ростом $[\text{H}^+]$ до достижения постоянного значения при полном смещении равновесных частей реакций (I)–(III) в сторону образования протонированных частиц, что полностью согласуется с экспериментом. Протонированный комплекс более устойчив вследствие уменьшения электронной плотности на атоме Pd, так как H^+ является сильным акцептором электронов. С использованием методов ^1H ЯМР- и ИК-спектроскопии доказано, что переходные металлы в низшей степени окисления, стабилизированные π -акцепторными лигандами (например, CO, $\text{P}(\text{Ph})_3$), образуют в водных растворах сильных кислот металл-водородные связи [23, 24].

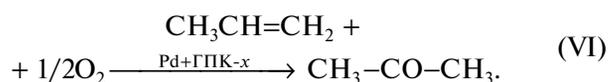
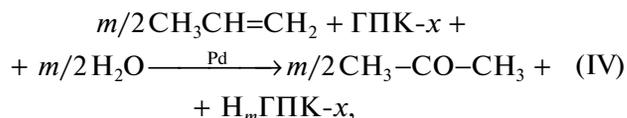
Важные данные были получены также при сравнении реакционных способностей C_3H_6 и C_2H_4 в бесхлоридной системе [10]. Оказалось, что дипропиленовый комплекс восстановленного Pd значительно активнее диэтиленового [21]: в одинаковых условиях C_3H_6 окисляется существенно быстрее C_2H_4 ($k_{\text{III}}/\text{C}_3\text{H}_6 : k_{\text{III}}/\text{C}_2\text{H}_4 \approx 40$). Пониженная акцепторная способность C_3H_6 по сравнению с C_2H_4 приводит к меньшей делокализации электронной плотности Pd⁰ на π -орбитали C_3H_6 , что облегчает протекание лимитирующего этапа – окисления восстановленного палладия *n*-бензохиноном.

3. ОСОБЕННОСТИ ДВУХСТАДИЙНОГО ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ ПРОПИЛЕНА КИСЛОРОДОМ В РАСТВОРАХ АКВАКОМПЛЕКСА Pd^{II} И Мо-V-P-ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТ

Поиск обратимо действующего окислителя для создания эффективных бесхлоридных катализаторов окисления низших олефинов C_2 – C_4 привел нас к новой каталитической системе на основе Pd_{aq}²⁺, для которой в качестве ОДО был предложен ряд растворов Мо-V-P-ГПК-*x* [25, 26]. Как упомянуто выше, их уникальная особенность заключается в том, что восстановленные формы ГПК-*x* способны окисляться молекулярным кислородом. Поэтому при их использовании, в отличие от Q, оказалось возможным реализовать двухстадийные каталитические процессы окисления низших олефинов кислородом в гомогенной системе Pd_{aq}²⁺ + ГПК-*x*.

В присутствии таких растворов каталитические процессы (IV) окисления олефинов обычно проводят в две стадии (IV) + (V) в разных реакторах методом нестационарного катализа [15]. ГПК-*x* в этих процессах – ОДО. Формально же,

по сумме реакций (IV) + (V), ГПК-*x* является компонентом гомогенного катализатора реакции (VI). Для окисления C_3H_6 в ацетон эти реакции можно записать как:



Здесь $\text{H}_m\text{ГПК-}x$ ($\text{H}_{3+x+m} \text{PV}_m^{\text{IV}} \text{V}_{x-m}^{\text{V}} \text{Mo}_{12-x}\text{O}_{40}$) – восстановленная на *m* электронов форма ГПК-*x*, в ней *m* ионов V^{IV}.

Важно отметить, что водные растворы ГПК-*x* представляют собой сложные равновесные системы, содержащие различные гетерополианионы $\text{H}_{x-1} \text{PV}_x \text{Mo}_{12-x} \text{O}_{40}^{4-}$ (ГПА-*x*) и катионы VO_2^+ [27, 28]. Эти катионы и являются окислителями восстановленного палладия в реакции (IV). В свою очередь, частично восстановленные растворы $\text{H}_m\text{ГПК-}x$ – еще более сложные системы, в которых наряду с окислителями присутствуют их восстановленные формы, т.е. анионы $\text{H}_{x+m-1} \text{PV}_m^{\text{IV}} \text{V}_{x-m}^{\text{V}} \text{Mo}_{12-x} \text{O}_{40}^{4-}$ и катионы VO^{2+} [29]. В ходе редокс-превращений ГПК-*x* меняются концентрации всех этих частиц, что сильно усложняет исследование различных редокс-реакций типа (IV) и (V) в растворах Мо-V-P-ГПК.

Важные преимущества бесхлоридных процессов типа (VI) по сравнению с другими методами получения кетонов из олефинов – высокая селективность и отсутствие отходов. Так, селективность окисления C_3H_6 в ацетон в присутствии катализатора Pd_{aq}²⁺ + ГПК-*x* превышает 99%, а бутена-1 в бутанон – 98%. Однако возможность промышленного использования процесса типа (VI) зависит от того, насколько быстро можно осуществить регенерацию катализатора Pd_{aq}²⁺ + ГПК-*x* кислородом по реакции (V). Эта реакция протекает значительно медленнее целевой реакции (IV) и не идет до самого конца. Поэтому можно сказать, что для практической реализации процессов типа (VI) стадия регенерации раствора катализатора по реакции (V) является *ключевой*. На скорость и глубину регенерации катализаторов на основе Мо-V-P-ГПК-*x* влияют общая концентрация ванадия в растворе, температура и давление O₂ [30–32].

Для понимания экспериментальных результатов важно было знать, в какой форме Pd^{II} находится в исследуемых нами контактных растворах

PdSO_4 + ГПК-х. Хорошо известно, что в кислых водных растворах Pd^{II} находится в виде аквакомплекса [22]. В спектре поглощения аквакомплекса Pd^{II} максимум поглощения при 380 нм, соответствующий $d-d$ -переходу, очень чувствителен к комплексообразованию Pd^{II} . В начале наших работ с каталитическими системами на основе ГПК-х было доказано [26], что положение максимума Pd^{II} и его интенсивность не изменяются при добавлении раствора окисленной ГПК-х. Это указывало на отсутствие комплексообразования между Pd^{II} и ГПК-х, то есть Pd^{II} находился в виде аквакомплекса. Значительно позже методом ЯМР на ядрах ^{17}O , ^{31}P и ^{51}V [33] было подтверждено, что в присутствии $\text{Pd}_{\text{aq}}^{2+}$ полиоксометаллат сохраняет свою структуру и не образует связи с Pd^{II} .

Первые сравнительные исследования кинетики реакций окисления C_3H_6 и C_2H_4 при использовании катализатора $\text{Pd}_{\text{aq}}^{2+}$ + ГПК-х были представлены нами в работе [34]. Основные результаты в ней получены на кеггиновских растворах ГПК-х ($x = 1-4$). Оба этих олефина однотипны по строению, поэтому можно было ожидать, что их окисление протекает по одному и тому же механизму. Там же были приведены первые кинетические данные по окислению C_3H_6 и C_2H_4 с участием модифицированной ГПК- x_m . Однако скорость регенерации растворов $\text{Pd}_{\text{aq}}^{2+}$ + ГПК-х кислородом, ограниченная термостойкостью кеггиновских ГПК-х до 140°C , оказалась слишком низкой, чтобы обеспечить технологичность процессов типа (VI), а впервые опробованный высокованадиевый 0.2 М раствор кислой соли ГПК-10 $_m$ брутто-состава $\text{Na}_{1.2}\text{H}_{15.8}\text{P}_3\text{Mo}_{16}\text{V}_{10}\text{O}_{89}$ оказался неустойчивым: в процессе эксплуатации он выделял ванадийсодержащие осадки, постепенно снижая свою производительность. Поэтому исследованные в работе [34] растворы ГПК-х не могли стать основой для создания промышленного катализатора двухстадийного процесса окисления C_3H_6 в ацетон кислородом. Состав раствора ГПК-х необходимо было оптимизировать.

4. ОСОБЕННОСТИ ОКИСЛЕНИЯ ПРОПИЛЕНА В РАСТВОРАХ АКВАКОМПЛЕКСА Pd^{II} И МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГПК- x_m

Для разработки промышленных процессов гомогенного каталитического окисления низших олефинов C_2-C_4 , в частности C_3H_6 и C_2H_4 , требовалось максимально повысить производительность катализатора. Наиболее рациональным путем для решения этой задачи было бы использование концентрированных растворов ГПК-х с высоким содержанием ванадия ($x > 4$). Однако

при нагревании кеггиновских растворов ГПК-х с $x > 4$ и $[\text{ГПК-х}] > 0.2$ М до температур выше 140°C (при регенерации) наблюдается образование ванадийсодержащих осадков, свидетельствующее о недостаточной термической устойчивости таких растворов и являющееся серьезным препятствием для их промышленного применения.

Проблема термостойкости Мо-V-P-растворов ГПК-х была решена только после разработки эффективных методов синтеза ряда модифицированных растворов ГПК- x_m с высоким содержанием ванадия. Брутто-составы таких растворов отличаются от кеггиновских. Они соответствуют общей формуле $\text{H}_a\text{P}_z\text{Mo}_y\text{V}_x\text{O}_b$, где $1 \leq z \leq 4$; $8 \leq y \leq 16$; $1 \leq x \leq 12$; $a = 2b - 6y - 5(x + z)$; $40 \leq b \leq 89$ [20, 35].

Спектры ^{31}P и ^{51}V ЯМР доказали, что растворы как кеггиновских ГПК-х [27, 28], так и ГПК- x_m [15, 20] представляют собой очень сложные равновесные системы. Важно отметить, что для растворов ГПК-х и ГПК- x_m спектры оказались практически одинаковыми. Это означает, что растворы обоих типов ГПК содержат один и тот же набор частиц: смесь кеггиновских ГП-анионов $\text{H}_{x-1}\text{PMo}_{12-x}\text{V}_x\text{O}_{40}^{4-}$ с разными значениями x , H_3PO_4 , катионы VO_2^+ , а также продукты их взаимодействия между собой. Однако в растворах высокованадиевых ГПК- x_m концентрация фосфора, как правило, выше, чем в растворах ГПК-х, но концентрация свободных катионов VO_2^+ при этом ниже. Линия H_3PO_4 в спектрах ^{31}P ЯМР растворов ГПК- x_m хорошо различима в разбавленных растворах (< 0.05 М), но она сильно уширяется с ростом $[\text{ГПК-}x_m]$. Это можно объяснить усилением обмена между свободной и связанной H_3PO_4 . Доля связанной H_3PO_4 увеличивается не только с ростом $[\text{ГПК-}x_m]$, но и с повышением температуры. Вероятно, связанная форма H_3PO_4 — это комплекс фосфат-аниона с катионами ванадия. Благодаря их взаимодействию сильно возрастает устойчивость растворов ГПК- x_m , особенно при высоких температурах ($170-180^\circ\text{C}$). Поэтому в модифицированных растворах ГПК- x_m значительно ниже доля несвязанных оксокатионов VO_2^+ , обычно провоцирующих осадкообразование.

При концентрировании растворов ГПК- x_m нам не удалось выделить кристаллические вещества стехиометрических составов. На основании этого сделан вывод о том, что ГПК- x_m модифицированных составов, по всей видимости, могут существовать только в водных или уксуснокислых растворах. То, что брутто-формулы модифицированных растворов ГПК- x_m мы записываем по аналогии с индивидуальными ГПК-х состава Кеггина, безусловно, является определенным упрощением для лучшего понимания результатов, полученных

при их сравнении. Тем не менее, нужно всегда иметь в виду, что модифицированный раствор ГПК- x_m — это сложная *равновесная смесь* со строго заданным соотношением элементов P : Mo : V.

В работе [34], где раствор катализатора Pd_{aq}^{2+} + ГПК- x_m был опробован в окислении C_3H_6 и C_4H_8 , установлено, что скорость реакции (IV) зависит только от природы олефина и не зависит от состава раствора Mo-V-P-ГПК. Кинетические закономерности окисления обоих олефинов по реакции (IV) оказались одинаковыми для катализаторов на основе ГПК- x и ГПК- x_m . Это вполне объяснимо, поскольку главным определяющим фактором в реакциях с их участием является наличие достаточно высокой концентрации V^V в растворе (см. ниже механизм реакции (IV)). Однако увеличение термической устойчивости растворов ГПК- x_m дало возможность снизить до минимума время их регенерации по реакции (V). Это стало главным отличием катализаторов на основе ГПК- x_m от кеггиновских ГПК- x , термостойкость которых ограничена температурой 140°C. Окисление H_m ГПК- x_m кислородом при температурах до 170°C позволило существенно уравнивать скорости целевой реакции и регенерации в каталитическом цикле окисления C_3H_6 в ацетон кислородом. Кроме того, дополнительное преимущество катализаторов Pd_{aq}^{2+} + ГПК- x_m — их высокая *окислительная емкость*, достигаемая благодаря значительной концентрации V^V , непосредственно участвующего в реакции (IV). Так, в 0.3 М растворе модифицированной ГПК-10 $_m$ концентрация V^V составляет 3.0 М, что в 3.75 раза выше, чем в 0.2 М кеггиновском растворе ГПК-4 (0.8 М). Поэтому и производительность растворов ГПК- x_m в качестве катализаторов окисления в несколько раз больше, чем кеггиновских ГПК- x .

5. КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ

ПРОПИЛЕНА В РАСТВОРЕ Pd_{aq}^{2+} + ГПК-7 $_m$ БРУТТО-СОСТАВА $H_{11}P_4Mo_{18}V_7O_{87}$

Экспериментально нами было установлено, что устойчивость *высокованадиевого* раствора ГПК- x_m можно улучшить изменением его состава в направлении увеличения содержания фосфора. Исследования по разработке наиболее устойчивого раствора ГПК- x_m продолжались довольно долго. Итогом оптимизации стало то, что вместо катализатора на основе раствора $H_{10}P_3Mo_{18}V_7O_{84}$, детально опробованного в пилотном варианте МЭК-процесса [11, 12], был предложен более стабильный катализатор модифицированного состава $H_{11}P_4Mo_{18}V_7O_{87}$ (ГПК-7 $_m$) с большим содержанием фосфора. Поэтому дальнейшие исследования кинетики окисления C_3H_6 в ацетон были

проведены в присутствии, на наш взгляд, самого перспективного катализатора Pd_{aq}^{2+} + ГПК-7 $_m$.

5.1. Синтез 0.25 М раствора ГПК-7 $_m$ и

приготовление катализатора Pd_{aq}^{2+} + ГПК-7 $_m$

Для целей эксперимента синтез $H_{11}P_4Mo_{18}V_7O_{87}$ проводили из V_2O_5 , H_3PO_4 , MoO_3 и H_2O_2 по разработанной нами методике, детально представленной в работах [20, 35]. Кратко отметим, что в начале синтеза V_2O_5 растворяли в охлажденной (4–5°C) дистиллированной воде с последующим добавлением 30% раствора H_2O_2 . Данная процедура приводила к образованию разбавленного раствора $H_6V_{10}O_{28}$, который сразу же стабилизировали добавлением избытка H_3PO_4 . Образовавшийся раствор дробно добавляли к постепенно упариваемой суспензии MoO_3 + H_3PO_4 . В итоге получали гомогенный 0.25 М раствор ГПК-7 $_m$ объемом 200 мл, концентрация ванадия в котором составляла 1.75 моль/л. Состав раствора контролировали методом ЯМР на ядрах ^{31}P и ^{51}V . Спектры ЯМР записывали на спектрометре AVANCE 400 (“Bruker”, Германия) при рабочих частотах 162.0 и 105.24 МГц в присутствии 85% H_3PO_4 и $VOCl_3$ в качестве внешних стандартов. Растворы ГПК-7 $_m$ других концентраций готовили разбавлением или концентрированием синтезированного 0.25 М раствора.

Для приготовления катализатора Pd_{aq}^{2+} + ГПК-7 $_m$ к 20 мл раствора ГПК-7 $_m$ заданной концентрации добавляли расчетное количество раствора $PdSO_4$ для создания нужного содержания Pd в диапазоне 5×10^{-5} — 1×10^{-3} моль/л. Затем раствор упаривали до 20 мл, охлаждали до комнатной температуры и измеряли значение редокс-потенциала E . Величины E окисленных и восстановленных растворов катализаторов измеряли при комнатной температуре на pH-метре InoLab pH 730 (“WTW”, Германия) с использованием комбинированного Pt-электрода SenTix ORP. Постоянство значений E достигалось за 1–2 мин с точностью до ± 0.005 В. Значения E приведены относительно нормального водородного электрода (НВЭ). Отметим, что присутствие $PdSO_4$ в растворе катализатора в концентрациях на 2–3 порядка ниже, чем [ГПК-7 $_m$], не оказывает существенного влияния на значение E катализатора, поскольку оно определяется редокс-системой VO_2^+/VO^{2+} (для которой стандартное значение E^0 равно 1.004 В).

Раствор сульфата палладия получали по следующей методике. Металлический палладий растворяли в кипящей азотной кислоте с малыми добавками HCl. Из кислого раствора $Pd(NO_3)_2$ в HNO_3 осаждали гидроксид палладия ~10%-ным раствором

NaOH. Осадок тщательно отмывали от следов ионов Cl^- горячей водой и раствором Na_2SO_4 и растворяли в серной кислоте. Концентрацию PdSO_4 определяли осаждением и взвешиванием его комплекса с диметилглиоксимом [36]. Отсутствие хлорид-ионов контролировали реакцией с AgNO_3 .

5.2. Методика окисления C_3H_6 и полученные кинетические кривые

Целевую реакцию двухстадийного процесса окисления C_3H_6 кислородом исследовали при атмосферном давлении и температурах $30\text{--}60^\circ\text{C}$ во встряхиваемом термостатированном стеклянном реакторе объемом 170 мл. Вначале через реактор с 20 мл катализатора $\text{Pd}_{\text{aq}}^{2+} + \text{ГПК-7}_m$ продували C_3H_6 без барботажа, затем соединяли реактор с бюреткой, заполненной пропиленом. Эксперимент начинали встряхиванием реактора с частотой (ν) 1000 мин^{-1} . Установлено, что при ν выше 800 мин^{-1} скорость реакции (IV) W_{IV} не зависела от частоты встряхиваний, поэтому во всех экспериментах реакция протекала в кинетической области. $W_{\text{IV}} = dV_{\text{C}_3\text{H}_6}/dt$ (моль $_{\text{C}_3\text{H}_6} \text{ л}^{-1} \text{ мин}^{-1}$) определяли на начальном участке (первые 10 мин) кинетической кривой $V_{\text{C}_3\text{H}_6} = f(\tau)$, на котором она была постоянной. Для получения усредненных величин W_{IV} каждый опыт воспроизводили 2–3 раза со свежей порцией катализатора. Содержание V^{IV} находили титрованием растворов с использованием KMnO_4 в присутствии H_3PO_4 при комнатной температуре [37]. Степень восстановления катализатора (m) рассчитывали по формуле:

$$m = [V^{\text{IV}}] / [\text{ГПК-7}_m].$$

Опыты с вариацией парциального давления C_3H_6 ($P_{\text{C}_3\text{H}_6}$) в интервале $20\text{--}80 \text{ кПа}$ проводили с газовыми смесями $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{N}_2$. Из бюретки подавали чистый пропилен. Вследствие того, что парциальное давление C_3H_6 над водным раствором катализатора уменьшается с ростом температуры, все значения W_{IV} были пересчитаны на $P_{\text{C}_3\text{H}_6} = 1 \text{ атм}$ (101.3 кПа).

На рис. 1 представлены полученные зависимости объемов C_3H_6 , поглощенных растворами $\text{Pd}_{\text{aq}}^{2+} + \text{ГПК-7}_m$, от времени. Для всех исследованных растворов с различными концентрациями ГПК-7_m (0.1, 0.2, 0.25 и 0.3 М) кинетические кривые поглощения пропилена $V_{\text{C}_3\text{H}_6} = f(\tau)$ имеют начальный линейный участок с постоянной скоростью W_{IV} . Этот участок удлиняется с увеличением $[\text{ГПК-7}_m]$, но скорость реакции на нем не зависит от значения последней. С повышением $[\text{ГПК-7}_m]$ (или с ростом общей концентрации V^{V} в растворе)

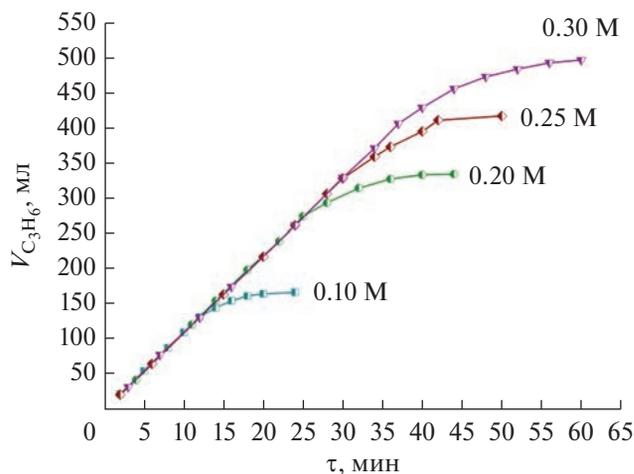


Рис. 1. Зависимость объема C_3H_6 , поглощенного раствором $\text{Pd}_{\text{aq}}^{2+} + \text{ГПК-7}_m$, от времени для растворов с $[\text{ГПК-7}_m]$ в диапазоне $0.1\text{--}0.3 \text{ М}$. Условия: $[\text{PdSO}_4] = 1 \times 10^{-3} \text{ моль/л}$, $[\text{ГПК-7}_m] = 0.1\text{--}0.3 \text{ моль/л}$, $V_{\text{кат}} = 20 \text{ мл}$, $T_{\text{IV}} = 45^\circ\text{C}$.

возрастает только суммарный объем поглощенного C_3H_6 . На скорость реакции (IV) на линейном участке кинетической кривой окисления C_3H_6 не влияет кислотность раствора катализатора. Это легко объяснить тем, что растворы Мо-V-P-ГПК являются сильными бренстедовскими кислотами (сильнее минеральных кислот). Кислотность высокованадиевых модифицированных растворов ГПК- x_m значительно выше, чем кегиновских [35]. Значения pH невосстановленных растворов ГПК- x_m лежат ниже 0, а у полностью восстановленных растворов pH приближается к 0.5 [38]. Поэтому в каталитической системе $\text{Pd}_{\text{aq}}^{2+} + \text{ГПК-7}_m$ в ходе реакции (IV) все равновесия типа (I)–(III) для палладиевых комплексов полностью сдвинуты в сторону образования протонированных частиц.

Перед проведением реакции (IV) у всех исследованных растворов $\text{Pd}_{\text{aq}}^{2+} + \text{ГПК-7}_m$ измеряли редокс-потенциалы. Значения E окисленных растворов были близки к 1.0 В (НВЭ). В ходе реакции (IV) величины E постепенно снижались за счет уменьшения концентрации окислителя, однако на линейном участке любой кинетической кривой (рис. 1) они были заведомо выше 0.76 В. Поскольку концентрация палладия в катализаторе на 2–3 порядка ниже концентрации ГПК-7_m , Pd претерпевает много циклов редокс-превращений ($\text{Pd}_{\text{ox}} \rightarrow \text{Pd}_{\text{red}} \rightarrow \text{Pd}_{\text{ox}}$) по мере восстановления раствора ГПК-7_m в ходе реакции (IV). Порядок реакции по Pd оказался равным 0.5, а порядок реакции по пропилену был первым во всей исследованной области $P_{\text{C}_3\text{H}_6}$. Найдено, что кажущаяся

энергия активации (E_a) окисления C_3H_6 в присутствии катализатора $Pd_{aq}^{2+} + ГПК-7_M$ в области температур $30-60^\circ C$ составляет 20.5 ± 2 кДж/моль. Таким образом, скорость окисления C_3H_6 в присутствии каталитической системы $Pd_{aq}^{2+} + ГПК-7_M$ можно выразить эмпирическим кинетическим уравнением (1):

$$W_{IV} = k [C_3H_6][Pd]^{0.5} e^{20.5/RT}. \quad (1)$$

Следует отметить, что растворы ГПК-х и ГПК- x_M , используемые для окисления Pd^0 в Pd^{II} , должны обладать достаточно высокими потенциалами E для предотвращения выпадения металлического палладия, так как Pd^0 лишь слабо стабилизируется молекулами олефинов, например, этилена [21]. По оценкам, сделанным в работе [39], формальный потенциал пары ГПК-х/ H_M ГПК-х составляет ~ 0.7 В. Это значение заметно ниже E^0 пары $Pd_{aq}^{2+}/Pd_{мет}$, которое равно 0.915 В [40, 41], однако в растворах ГПК-х каталитическая реакция окисления олефина протекает практически до полного восстановления всего V^V до V^{IV} (E снижается до ~ 0.6 В), причем выпадения металлического Pd, как правило, не наблюдается. Это указывает на то, что в катализаторах $Pd_{aq}^{2+} + ГПК-х_M$ работает не система $Pd^{2+}/Pd_{мет}$ со стандартным редокс-потенциалом 0.915 В, а другая система Pd_{ox}/Pd_{red} с более низким значением E (см. далее уравнение (XI)). Отсюда следует, что растворы Мо-V-P-ГПК обладают еще одним, кроме обратимой окисляемости, важным для катализа свойством – способностью *стабилизировать мелкодисперсные частицы Pd^0* , препятствуя образованию металла. Это приводит к заметному снижению E пары Pd^{II}/Pd^0 . Незначительное выпадение $Pd_{мет}$ может наблюдаться только в том случае, если раствор полностью восстановленного катализатора оставлен на длительное время без доступа кислорода. Данный факт свидетельствует о том, что ГПК- x_M стабилизируют восстановленный Pd, препятствуя быстрому формированию фазы металла.

Возможность стабилизации Pd^0 в растворах Мо-V-P-ГПК связана с взаимодействием Pd^0 с ГПА-х, которое не может быть представлено как образование соединений, подобных π -комплексу восстановленного палладия с Q [42]. Природа стабилизации Pd^0 заключается, по всей видимости, в изоляции атомов или коллоидных частиц палладия поверхностью высоко заряженных ГП-анионов. Данные представления подтверждаются работами Максимова Г.М. [43, 44], который в процессе приготовления катализаторов гидрирования получил довольно устойчивые растворы полиоксометаллатов Мо, W и Nb, содержащие высокодисперсные частицы восстановленного

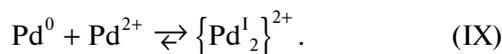
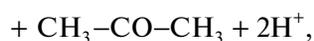
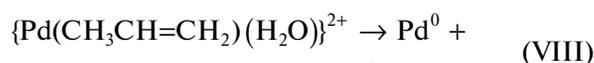
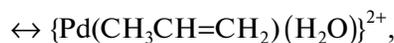
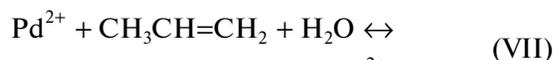
палладия (металл : Pd = 1 : 2). В настоящее время химия полиоксометаллатов содержит большое число примеров [45], когда атом металла в низкой степени окисления, существующий в виде π -комплекса, прочно связывается с поверхностными атомами кислорода в V- или Nb-замещенных ГП-анионах, образуя устойчивые соединения, например, $[(OC)_2IrP_2W_{15}Nb_3O_{62}]^{8-}$.

Следует напомнить, что кинетические зависимости реакций окисления C_3H_6 и C_4H_8 в присутствии раствора $Pd_{aq}^{2+} + ГПК-х$ очень похожи [34]. Различие наблюдается лишь в порядках реакций по палладию (для бутилена он равен 0.66) и кажущейся энергии активации (для бутилена $E_a = 58$ кДж/моль). Кинетика реакции (IV) в присутствии каталитической системы $Pd_{aq}^{2+} + ГПК-7_M$ оказалась аналогичной кинетике реакции в присутствии кеггиновских ГПК-х, что говорит о родственном механизме. Главным отличием ГПК-х и ГПК- x_M является очень высокая концентрация ванадия(V) в растворах последних (1.75–3.0 М), что обеспечивает их эффективность в качестве обратимо действующих окислителей, обладающих значительной окислительной емкостью.

5.3. Механизм реакции (IV) окисления C_3H_6

в ацетон в растворе $Pd_{aq}^{2+} + Mo-V-P-ГПК$

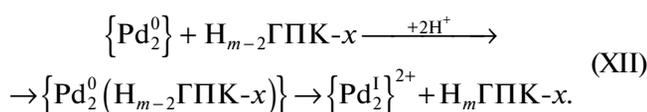
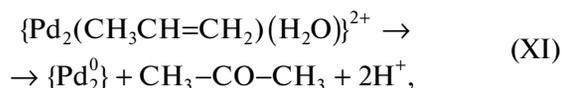
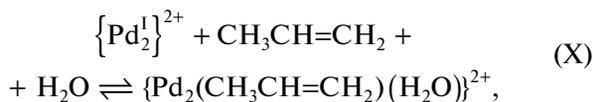
Ранее было установлено, что все Мо-V-P-ГПК работают как одноэлектронные окислители, последовательно принимающие по одному электрону [27, 46, 47]. Кроме того, при исследовании кинетики окисления CO в CO_2 в присутствии катализатора $Pd_{aq}^{2+} + W-V-P-ГПК$ нами было предположено формирование димерного комплекса Pd_2^{2+} [47]. Полагаем, что аналогичный комплекс работает и на стационарном участке кинетической кривой при окислении низших олефинов, в частности C_3H_6 . Его быстрое образование в начальный момент реакции можно выразить уравнениями (VII)–(IX):



В состав сложных комплексов, заключенных в фигурные скобки, по всей видимости, входят ГП-анионы и H^+ -ионы.

Образование димерных комплексов Pd^I и их реакционная способность в различных реакциях

давно находятся в поле зрения ученых. Накопленные данные рассмотрены, например, в обзоре [48] и работах [49, 50]. Отсутствие влияния концентрации ГПК- x_m и кислотности раствора на скорость окисления C_3H_6 свидетельствует о том, что ГПК- x_m не участвует в лимитирующей стадии реакции (IV). Лимитирующим этапом в ней, по всей видимости, является редокс-распад комплекса $\{Pd_2(CH_3-CH=CH_2)(H_2O)\}^{2+}$ по реакции (XI).



Окисление $\{Pd_2^0\} \rightarrow \{Pd_2^I\}^{2+}$ ГП-кислотой по реакции (XII) протекает быстро. При этом внутри комплекса $\{Pd_2^0(H_{m-2}ГПК-x)\}$ происходят последовательные одноэлектронные переходы от Pd^0 на ГП-анион. Предлагаемый механизм сложной реакции (IV) полностью согласуется с экспериментальными данными, подтверждая тот факт, что Мо-V-P-ГПК (как кеггиновская, так и модифицированная) не участвует в лимитирующей стадии сложной реакции (IV).

На примере катализатора на основе модифицированного раствора ГПК-7_m подтверждено, что этот механизм реализуется до тех пор, пока в растворе в значительной степени не израсходуется V^V и значение E не опустится ниже ~ 0.6 В, при котором реакция (IV) прекращается.

6. РЕГЕНЕРАЦИЯ РАСТВОРА КАТАЛИЗАТОРА $Pd_{aq}^{2+} + ГПК-x_m$ КИСЛОРОДОМ

Выше было отмечено, что для обеспечения технологичности гомогенного катализатора $Pd_{aq}^{2+} + ГПК-x_m$ двухстадийного процесса (VI) окисления C_3H_6 в ацетон кислородом необходимо, чтобы стадия его регенерации (V), замыкающая каталитический цикл процесса, протекала достаточно быстро. Мы установили, что реакция успешно идет при температурах 160–170°C под давлением O_2 ($P_{O_2} \leq 0.4$ МПа). Исследование механизма реакции (V) и оптимизация условий ее реализации детально обсуждены в работах [30–32].

Как было сказано ранее, одним из ключевых факторов, влияющих на скорость и глубину реге-

нерации каталитической системы, является температура, максимальное значение которой ограничено термостойкостью раствора Мо-V-P-ГПК. Кеггиновские растворы ГПК- x ($x \leq 4$) с концентрациями не ниже 0.2 М (чтобы обеспечить достаточно высокую окислительную емкость) не удовлетворяют условиям термостойкости, поскольку в ходе циклической эксплуатации катализаторов на их основе по реакциям (IV) + (V) наблюдается постепенное образование ванадийсодержащих осадков в том случае, когда температура реакции (V) превышает 140°C. Мы полагаем, что в таких растворах осадки, представляющие собой, как правило, смешанные оксиды V^V и V^{IV} , появляются за счет реакций между оксокаатионами VO_2^+ и VO^{2+} , ГП-анионами и водой. При этом нарушается сложная система равновесий, имеющих место в водных растворах Мо-V-P-ГПК [15], и растворы постепенно обедняются ванадием.

Кинетика реакции (V) сложна и изменяется по мере ее протекания. Так, при высоких степенях восстановления m (при $[V^{IV}] > \sim 0.65$ М) скорость окисления $H_mГПК-x$ очень высока, в этой области на регенерацию может влиять диффузионное торможение [51]. По мере снижения $[V^{IV}]$ реакция (V) замедляется и при $[V^{IV}] < 0.5$ М переходит в кинетический режим. В исследованиях этой реакции при атмосферном давлении [30, 31] показано, что при низких степенях восстановления ГПА- x происходит смена лимитирующей стадии реакции. При этом установлено [31], что активные по отношению к кислороду Мо-V-P-ГП-анионы содержат не менее трех ионов V^{IV} . Именно в сильно восстановленных растворах их концентрация высока, поэтому высока и скорость регенерации катализатора. По мере уменьшения концентрации V^{IV} в ходе реакции (V) снижается ее скорость, которая очень резко падает в области низких $[V^{IV}]$. В этой области сильно возрастает кажущееся значение E_a (с 10 кДж/моль для $[V^{IV}] > \sim 0.75$ М до 190 кДж/моль для $[V^{IV}] \approx 0.15-0.20$ М). Этот факт свидетельствует об эндотермичности образования активных по отношению к O_2 анионов ГПА- x с тремя или более ионами V^{IV} [31].

В каталитическом процессе (VI) окисления C_3H_6 кислородом необходимо создать такие условия для стадии регенерации катализатора, чтобы V^{IV} максимально полно окислялся в V^V , поскольку именно его высокая концентрация способна обеспечить достаточную окислительную емкость катализатора на следующем цикле реакции (IV). Поэтому для суммарного процесса (VI) определяющее значение имеет увеличение скорости реакции (V) при относительно низких степенях восстановления ГП-анионов, что позволит в ходе регенерации катализатора $Pd_{aq}^{2+} + Мо-V-P-ГПК$

Таблица 1. Результаты испытания гомогенного катализатора $\text{Pd}_{\text{aq}}^{2+}$ + ГПК-7_м на стабильность в 6 циклах процесса окисления C_3H_6 в ацетон по реакциям (IV) + (V)^а

№ цикла	E , В	τ_{IV} , мин	$V_{\text{C}_3\text{H}_6}$, мл	Δm^b	$W_{\text{IV нач}} \times 10^4$, моль $\text{л}^{-1} \text{мин}^{-1}$	$E_{\text{ред}}$, В	$E_{\text{ок}}$, В
1	1.086	38	395	6.58	4.67	0.513	1.005
2	1.005	30	306	5.10	4.63	0.512	0.999
3	0.999	31	304	5.07	4.58	0.509	1.011
4	1.011	30	310	5.17	4.67	0.511	1.007
5	1.007	30	306	5.10	4.63	0.510	1.005
6	1.005	32	314	5.23	4.58	0.512	1.008

^а Условия: $[\text{PdSO}_4] = 1 \times 10^{-3}$ моль/л, $[\text{ГПК-7}_m] = 0.25$ моль/л, $V_{\text{кат}} = 20$ мл, $T_{\text{IV}} = 45^\circ\text{C}$; $T_{\text{V(per)}} = 160^\circ\text{C}$, $\tau_{\text{рег}} = 20$ мин. Перед 1-м циклом $m_0 = 0.22$. Селективность реакции (IV) во всех циклах выше 99%. Во всех циклах раствор сохранял гомогенность.
^б $m = [\text{V}^{\text{IV}}]/[\text{ГПК-7}_m]$; Δm – разность значений m после реакции и до нее.

достичь практически исходного значения E его раствора перед последующим циклом двухстадийного процесса (VI) (табл. 1). Чтобы реализовать это, на стадии (V) нужны температуры, заметно превышающие 140°C .

Решение данной проблемы обеспечили модифицированные термостойкие (до 180°C) высокованадиевые растворы ГПК- x_m , которые, кроме того, что имеют высокую общую концентрацию ванадия, способны быстро и глубоко регенерироваться кислородом. В рамках настоящего исследования регенерацию катализатора проводили в термостатированном автоклаве из нержавеющей стали объемом 150 мл, оснащенный стеклянным вкладышем (стакан) с магнитным стержнем и обратным холодильником. Восстановленный раствор (20 мл) катализатора $\text{Pd}_{\text{aq}}^{2+}$ + ГПК-7_м после целевой реакции и отпарки продукта (ацетона) вливали в стеклянный стакан, который помещали в автоклав. Автоклав закрывали крышкой и ставили на магнитную мешалку. Раствор катализатора термостатировали в течение 15 мин при температуре 160°C без подачи O_2 и перемешивания. Затем подавали кислород до $P_{\text{O}_2} = 0.4$ МПа. Реакцию начинали включением перемешивания со скоростью 700 об/мин и вели 15–20 мин. По окончании регенерации перемешивание отключали, автоклав быстро охлаждали и вскрывали, сбросив избыток O_2 через обратный холодильник. Окисленный раствор катализатора охлаждали до комнатной температуры, доводили его объем до 20 мл и измеряли значение редокс-потенциала E . Регенерированный раствор $\text{Pd}_{\text{aq}}^{2+}$ + ГПК-7_м вновь был готов к окислению пропилена на следующем цикле.

7. МНОГОЦИКЛОВЫЕ ИСПЫТАНИЯ КАТАЛИЗАТОРА $\text{Pd}_{\text{aq}}^{2+}$ + ГПК- x_m И ВОПРОСЫ ТЕХНОЛОГИИ ДВУХСТАДИЙНОГО ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ ПРОПИЛЕНА КИСЛОРОДОМ

Для доказательства высокой эффективности катализатора $\text{Pd}_{\text{aq}}^{2+}$ + ГПК-7_м в двухстадийном процессе (VI) окисления C_3H_6 кислородом были проведены испытания этой каталитической системы на стабильность в 6 циклах реакций (IV) + (V). Полученные данные приведены в табл. 1.

Представленные результаты демонстрируют стабильную работу каталитической системы, важным фактором которой является *сохранение гомогенности* раствора катализатора во всех шести циклах, т.е. весь ванадий, отвечающий за редокс-процесс, все время оставался в растворе. В ходе регенерации катализатора кислородом за 20 мин при 160°C достигалось практически исходное значение редокс-потенциала E , которое гарантировало сохранение высокой окислительной емкости раствора в целевой реакции на следующем цикле. Нагрузка на катализатор (количество поглощенного C_3H_6), как и начальная скорость целевой реакции, были во всех циклах (начиная со 2-го) практически одинаковыми.

Подводя итог этим исследованиям, можно заключить, что раствор $\text{Pd}_{\text{aq}}^{2+}$ + ГПК-7_м является эффективным и технологичным гомогенным катализатором двухстадийного процесса (VI) окисления пропилена в ацетон кислородом. Однако при подготовке к реализации таких процессов обычно встают задачи технологического плана, при которых особую значимость приобретают сведения о физико-химических свойствах растворов Мо-V-P-ГПК (плотность (ρ), вязкость (η), E) и их циклических изменениях в ходе редокс-процессов.

На рис. 2 представлена зависимость E раствора катализатора на основе 0.25 М ГПК-7_м от $[V^{IV}]$ (фактически от степени восстановления ГПК-7_м), а также зависимость E от $[V^V]$. Из рис. 2 видно, что значение E раствора падает в ходе целевой реакции вследствие снижения концентрации окисленной формы ГПК-7_м и роста $[V^{IV}]$, т.е. уменьшения соотношения V^V/V^{IV} . В ходе регенерации катализатора происходит рост E за счет увеличения концентрации $[V^V]$ и падения $[V^{IV}]$. Использование полученных зависимостей в качестве калибровочных кривых позволяет легко контролировать состояние раствора катализатора в ходе реализации двухстадийного процесса.

Зависимости ρ и η для 0.25 М раствора ГПК-7_м от степени восстановления катализатора и температуры представлены в табл. 2 и 3. Если плотность раствора (табл. 2) незначительно увеличивается с ростом m и немного снижается с повышением температуры, то вязкость 0.25 М раствора ГПК-7_м сильно зависит от этих параметров (табл. 3). С ростом степени восстановления (до $m = 6.10$) значение η возрастает на 32%, тогда как с повышением температуры от 50 до 90°C оно снижается примерно в 2.3 раза. Экстраполяция позволила рассчитать, что с поднятием температуры до 160°C (температура регенерации катализатора) вязкость раствора уменьшается более существенно: если при 90°C этот показатель для окисленного раствора равен 0.7879 сПз, то при 160°C значение η будет около 0.45 сПз. Эти данные особенно важны в том случае, если раствор катализатора при реализации процесса необходимо будет перекачивать из одного реактора в другой.

Правильное применение катализатора на основе 0.25 М ГПК-7_м, не допускающее перегрева раствора выше 170°C и его упаривания выше концентрации 0.35 М, обеспечит высокую эффективность и стабильность каталитической системы $Pd_{aq}^{2+} + ГПК-7_m$ в двухстадийном процессе (VI) окисления C_3H_6 в ацетон. Реализовать такой процесс можно по той же технологической схеме, которая была использована нами при проведении пилотных испытаний процесса окисления *n*-бу-

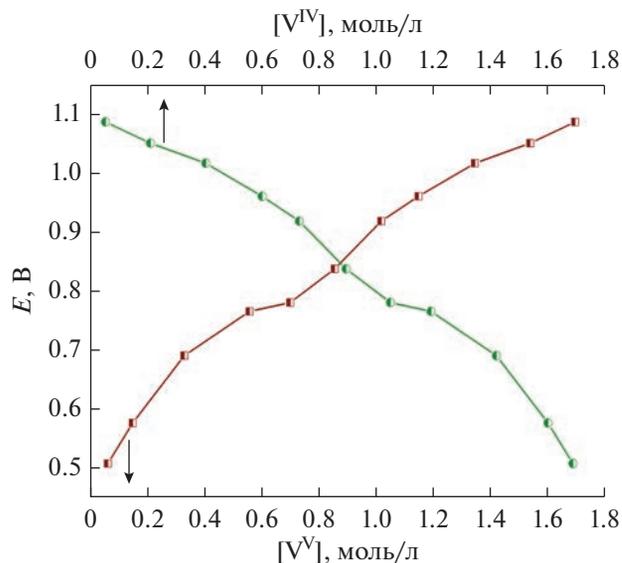


Рис. 2. Зависимость E от $[V^V]$ и $[V^{IV}]$ для 0.25 М раствора ГПК-7_м.

тилена в метилэтилкетон [11, 12]. По аналогии с МЭК-процессом предлагаемая схема установки процесса окисления пропилена в ацетон (рис. 3) представляет собой замкнутый цикл. Вся система заполнена раствором катализатора ($Pd + ГПК-7_m$), который непрерывно движется из реактора в реактор. Процесс осуществляется двухстадийно в разных реакторах. На первой стадии при 45°C пропилен реагирует с раствором катализатора в каталитическом реакторе. Восстановленный катализатор вместе с ацетоном поступает в отпарную колонну, где из него отпаривается продукт. После этого катализатор движется в воздушный реактор, где при 160–170°C происходит окисление восстановленного катализатора кислородом воздуха под давлением. Регенерированный раствор вновь перемещается в каталитический реактор, начиная следующий цикл реакции. Таким образом, процесс осуществляется двухстадийно, а сьем продукта происходит непрерывно.

Таблица 2. Зависимость плотности (ρ , г/см³) 0.25 М раствора ГПК-7_м от степени восстановления (m) при разных температурах

$[V^{IV}]$, моль/л	m^*	Температура, °С				
		50	60	70	80	90
0.088	0.35	1.682	1.675	1.668	1.662	1.659
0.530	2.12	1.689	1.686	1.675	1.669	1.665
1.055	4.22	1.691	1.688	1.676	1.671	1.666
1.525	6.10	1.692	1.689	1.678	1.672	1.667

* $m = [V^{IV}]/[ГПК-7_m]$.

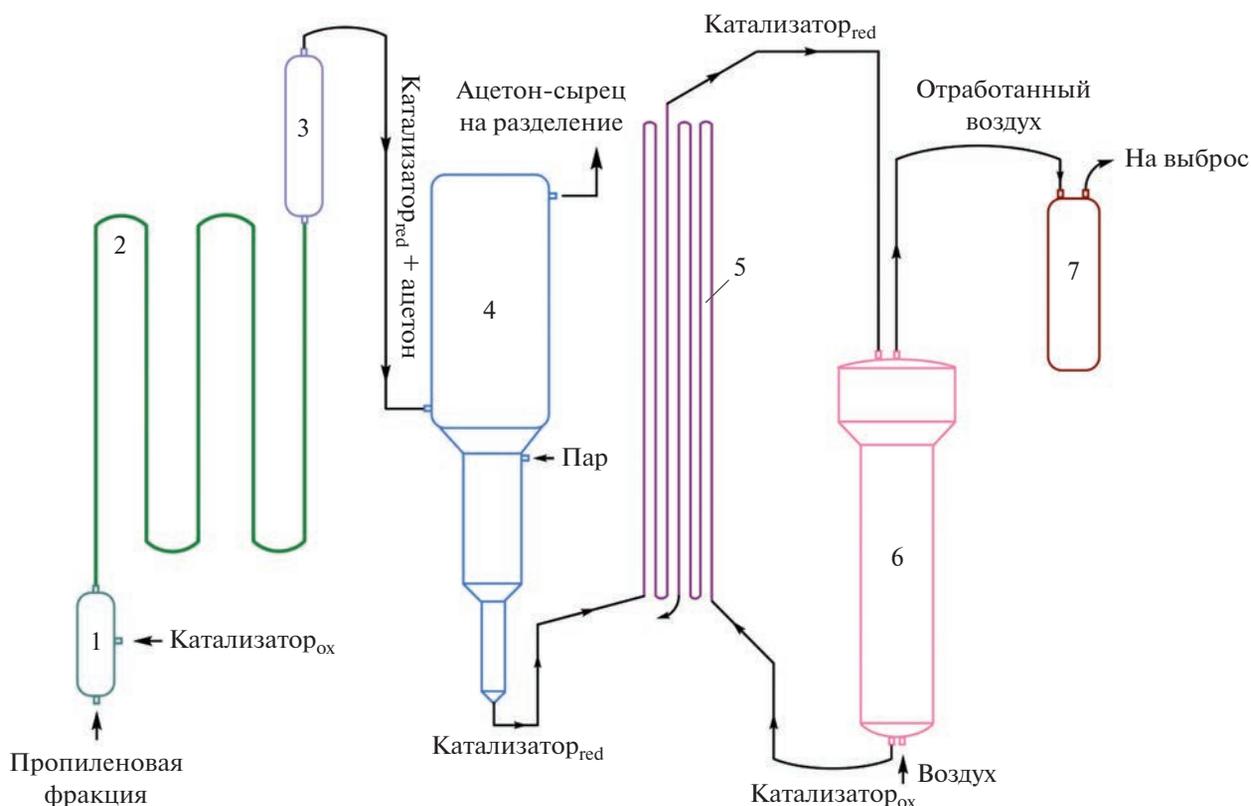
Таблица 3. Зависимость вязкости (η , сПз) 0.25 М раствора ГПК-7_М от температуры при разных степенях восстановления (m)

[V ^{IV}], моль/л	m^*	Температура, °С		
		50	60	90
0.088	0.35	1.7935	1.3836	0.7879
1.525	6.10	2.3718	1.8490	1.0415

$$*m = [V^{IV}]/[\text{ГПК-7}_M].$$

Важно отметить, что при промышленной реализации процесса окисления пропилена в ацетон в присутствии гомогенного катализатора $\text{Pd}_{\text{aq}}^{2+} + \text{ГПК-7}_M$ нет необходимости вводить палладий в раствор в виде PdSO_4 . При приготовлении катализатора можно применять перхлорат палладия или хлористый палладий. Требование полного отсутствия ионов Cl^- в растворе катализатора было необходимо в процессе исследования кинетики и механизма окисления олефинов в бесхлоридной системе. Однако если использовать PdCl_2 при получении раствора катализатора, то в ходе его циклической работы по реакциям (IV) + (V)

не будет фактически никакой разницы в его поведении по сравнению с PdSO_4 . Низкая концентрация ионов хлора в растворе (на 2–3 порядка ниже $[\text{ГПК-7}_M]$), непрерывное изменение степени восстановления Pd и его лигандного окружения в ходе процесса приведут к распределению ионов Cl^- по объему раствора катализатора, исключив образование хлорированных производных. Таким образом, достаточно стабильный и активный раствор $\text{Pd}_{\text{aq}}^{2+} + \text{ГПК-7}_M$, способный быстро регенерироваться кислородом (воздухом), может обеспечить *технологичность* двухстадийного каталитического процесса окисления пропилена в ацетон.

**Рис. 3.** Технологическая схема узла синтеза ацетона опытной установки: 1 – регулятор расхода, 2 – пропиленовый реактор, 3 – расширитель, 4 – отпарная колонна, 5 – теплообменник, 6 – воздушный реактор, 7 – ловушка.

8. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В присутствии бесхлоридной гомогенной каталитической системы $\text{Pd}_{\text{aq}}^{2+}$ + ГПК-7_м на основе модифицированного высокоэффективного раствора гетерополикислоты брутто-состава $\text{H}_{11}\text{P}_4\text{Mo}_{18}\text{V}_7\text{O}_{87}$ пропилен окисляется в ацетон с селективностью выше 99%. Исследование кинетики реакции показало, что скорость целевой реакции имеет первый порядок по C_3H_6 , порядок 0.5 по палладию и нулевой порядок по ГПК-7_м. Установлено, что зависимость от концентрации H^+ -ионов отсутствует, а кажущаяся энергия активации окисления C_3H_6 составляет 20.5 кДж/моль.

На основе полученных данных предложен механизм каталитического окисления C_3H_6 в ацетон в растворе $\text{Pd}_{\text{aq}}^{2+}$ + ГПК-7_м, включающий образование активного димерного комплекса Pd^{I} , определяющего скорость реакции на стационарном участке кинетической кривой.

Показано, что кинетика окисления C_3H_6 в высокованадиевом растворе ГПК-7_м модифицированного состава аналогична кинетике этой реакции в присутствии традиционных кеггиновских ГПК-х. Однако раствор ГПК-7_м выгодно отличается от кеггиновских ГПК-х более высокой термической стабильностью (140 против 180°C). Это позволяет существенно повысить (до 160–170°C) температуру регенерации катализатора $\text{Pd}_{\text{aq}}^{2+}$ + ГПК-7_м кислородом, при которой резко возрастает ее скорость. Возможность быстрой регенерации модифицированных растворов обеспечивает *технологичность* катализаторов $\text{Pd}_{\text{aq}}^{2+}$ + ГПК-х_м, в частности катализатора на основе ГПК-7_м для двухстадийного окисления пропилена в ацетон.

Проведены успешные многоцикловые испытания (6 циклов) нового гомогенного катализатора двухстадийного процесса окисления C_3H_6 в ацетон кислородом на стабильность. Получены зависимости технологических параметров (E , ρ , η) 0.25 М раствора ГПК-7_м от степени восстановления и температуры.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390007-7).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Cornell C.N., Sigman M.S.* // Inorg. Chem. 2007. V. 46. P. 1903.
2. *Gligorich K.M., Sigman M.S.* // Chem. Commun. 2009. P. 3854.
3. *McDonald R.I., Liu G., Stahl S.S.* // Chem. Rev. 2011. V. 111. P. 2981.
4. *Sigman M.S., Werner E.W.* // Acc. Chem. Res. 2012. V. 45. № 6. P. 874.
5. *Гогин Л.Л., Жижина Е.Г.* // Катализ в промышленности. 2021. Т. 21. № 1–2. С. 67. *Gogin L.L., Zhizhina E.G.* // Catalysis in Industry. 2021. V. 13. № 3. P. 263.
6. *Smidt J., Hafner W., Jira R., Sedlmeier J., Sieber R., Kojer H., Rüttinger R.* // Angew. Chem. 1959. V. 71. P. 176.
7. Pat. 1049845 DE, 1959.
8. *Родикова Ю.А., Жижина Е.Г.* // Кинетика и катализ. 2023. Т. 64. № 2. С. 121. (*Rodikova Y.A., Zhizhina E.G.* // Kinet. Catal. 2023. V. 64. № 2. P. 105.)
9. *Темкин О.Н.* // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 5. С. 595.
10. *Жижина Е.Г., Шитова Н.Б., Матвеев К.И.* // Кинетика и катализ. 1981. Т. 22. № 6. С. 1451. (*Zhizhina E.G., Shitova N.B., Matveev K.I.* // Kinet. Catal. 1981. V. 22. № 6. P. 1153.)
11. *Матвеев К.И., Жижина Е.Г., Одяков В.Ф., Пармон В.Н.* // Катализ в промышленности. 2014. № 3. С. 32. (*Matveev K.I., Zhizhina E.G., Odyakov V.F., Parmon V.N.* // Catal. Indust. 2014. V. 6. № 3. P. 202.)
12. *Одяков В.Ф., Жижина Е.Г., Матвеев К.И., Пармон В.Н.* // Катализ в промышленности. 2015. № 1. С. 18. (*Odyakov V.F., Zhizhina E.G., Matveev K.I., Parmon V.N.* // Catal. Indust. 2015. V. 7. № 2. P. 111.)
13. *Одяков В.Ф., Жижина Е.Г.* // Кинетика и катализ. 2011. Т. 52. № 6. С. 849. (*Odyakov V.F., Zhizhina E.G.* // Kinet. Catal. 2011. V. 52. № 6. P. 828.)
14. *Жижина Е.Г., Гогин Л.Л.* // Кинетика и катализ. 2021. Т. 62. № 5. С. 536. (*Zhizhina E.G., Gogin L.L.* // Kinet. Catal. 2021. V. 62. № 5. P. 580.)
15. *Жижина Е.Г., Гогин Л.Л., Родикова Ю.А., Бухтияров В.И.* // Кинетика и катализ. 2021. Т. 62. № 2. С. 135. (*Zhizhina E.G., Gogin L.L., Rodikova Y.A., Bukhtiyarov V.I.* // Kinet. Catal. 2021. V. 62. № 2. P. 197.)
16. Пат. 2230612 C1 RU, 2004.
17. Пат. 2243818 C1 RU, 2005.
18. Пат. 2275960 C1 RU, 2006.
19. *Одяков В.Ф., Жижина Е.Г., Максимовская Р.И., Матвеев К.И.* // Кинетика и катализ. 1995. Т. 36. № 5. С. 795. (*Odyakov V.F., Zhizhina E.G., Maksimovskaya R.I., Matveev K.I.* // Kinet. Catal. 1995. V. 36. № 5. P. 733.)
20. *Odyakov V.F., Zhizhina E.G., Maksimovskaya R.I.* // Appl. Catal. A: Gen. 2008. V. 342. P. 126.
21. *Шитова Н.Б., Кузнецова Л.И., Матвеев К.И.* // Изв. Сиб. отд. АН СССР, сер. хим. наук. 1973. Т. 25. № 1. С. 25.
22. *Коттон Ф., Уилкинсон Дж.* Современная неорганическая химия. Ч. 3. Москва: Мир, 1969. 592 с. (*Cotton F.A., Wilkinson G.* Advanced inorganic chemistry: a comprehensive text. 2nd revised and augmented edition. Interscience publishers: a division of John Wiley & Sons.)
23. *Kingston J.V., Scollary G.R.A.* // Chem. Commun. 1969. № 9. P. 455.
24. *Deeming A.T., Yonson B.F.G., Lewis I.* // J. Organometal. Chem. 1969. V. 17. № 3. P. 40.

25. Pat. 826603 BE, 1975.
26. Матвеев К.И., Жижина Е.Г., Шитова Н.Б., Кузнецова Л.И. // Кинетика и катализ. 1977. Т. 18. № 2. С. 380. (Matveev K.I., Zhizhina E.G., Shitova N.B., Kuznetsova L.I. // Kinet. Catal. 1977. V. 18. № 2. P. 320.)
27. Максимовская Р.И., Федотов М.А., Масихин В.М., Кузнецова Л.И., Матвеев К.И. // Докл. АН СССР. 1978. Т. 240. С. 117.
28. Zhizhina E.G., Kuznetsova L.I., Maksimovskaya R.I., Pavlova S.N., Matveev K.I. // J. Mol. Catal. 1986. V. 38. P. 345.
29. Одяков В.Ф., Жижина Е.Г., Матвеев К.И. // ЖНХ. 2000. Т. 45. С. 1379. (Odyakov V.F., Zhizhina E.G., Matveev K.I. // Russ. J. Inorg. Chem. 2000. V. 45. № 8. P. 1258.)
30. Zhizhina E.G., Odyakov V.F., Simonova M.V., Matveev K.I. // React. Kinet. Catal. Lett. 2003. V. 78. № 2. P. 373.
31. Жижина Е.Г., Одяков В.Ф., Симонова М.В., Матвеев К.И. // Кинетика и катализ. 2005. Т. 46. № 3. С. 380. (Zhizhina E.G., Odyakov V.F., Simonova M.V., Matveev K.I. // Kinet. Catal. 2005. V. 46. № 3. P. 354.)
32. Zhizhina E.G., Odyakov V.F. // Int. J. Chem. Kinet. 2014. V. 46. I. 9. P. 567.
33. Максимов Г.М., Максимовская Р.И., Матвеев К.И. // ЖНХ. 1997. Т. 42. № 6. С. 990.
34. Zhizhina E.G., Simonova M.V., Odyakov V.F., Matveev K.I. // Appl. Catal. A: Gen. 2007. V. 319. P. 91.
35. Odyakov V.F., Zhizhina E.G., Rodikova Yu.A., Gogin L.L. // Eur. J. Inorg. Chem. 2015. V. 2015. № 22. P. 3618.
36. Матвеев К.И., Шитова Н.Б., Жижина Е.Г. // Кинетика и катализ. 1976. Т. 17. № 4. С. 893. (Matveev K.I., Shitova N.B., Zhizhina E.G. // Kinet. Catal. 1976. V. 17. № 4. P. 779.)
37. Dikshitulu L.S.A., Gopala Rao G. // Analyt. Bioanalyt. Chem. 1962. T. 189. № 5. С. 421.
38. Zhizhina E.G., Odyakov V.F. // Appl. Catal. A: Gen. 2009. V. 358. № 2. P. 254.
39. Одяков В.Ф., Кузнецова Л.И., Матвеев К.И. // ЖНХ. 1978. Т. 23. № 2. С. 457.
40. *Standard Potentials in Aqueous Solution*. Eds. Bard A.J., Parsons R. New York: Dekker, 1985.
41. Новый справочник химика и технолога. Электродные процессы. Химическая кинетика и диффузия. Коллоидная химия. Санкт-Петербург: АНО НПО "Профессионал", 2004. С. 19.
42. Шитова Н.Б., Кузнецова Л.И., Юрченко Э.Н., Овсянникова И.А., Матвеев К.И. // Изв. АН СССР, Сер. хим. 1973. № 8. С. 1453.
43. Пат. 1420714 A1 SU, 1995.
44. Пат. 1555941 A1 SU, 1995.
45. Gouzerh P., Proust A. // Chem. Rev. 1998. V. 98. P. 77.
46. Кожевников И.В., Тарабанько В.Е., Матвеев К.И. // Кинетика и катализ. 1981. Т. 22. С. 619.
47. Жижина Е.Г., Кузнецова Л.И., Матвеев К.И. // Кинетика и катализ. 1988. Т. 29. № 1. С. 130. (Zhizhina E.G., Kuznetsova L.I., Matveev K.I. // Kinet. Catal. 1988. V. 29. P. 113.)
48. Темкин О.Н., Брук Л.Г. // Успехи химии. 1983. Т. 52. С. 117.
49. Путин А.Ю., Кацман Е.А., Темкин О.Н., Брук Л.Г. // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 4. С. 654.
50. Путин А.Ю., Кацман Е.А., Брук Л.Г. // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 2. С. 199.
51. Жижина Е.Г., Симонова М.В., Одяков В.Ф., Матвеев К.И. // Катализ в промышленности. 2005. № 2. С. 17.

Homogeneous Catalysts for Redox Processes Based on Heteropolyacids Solutions. V. Developing Two-Stage Process for Oxidation of Propylene to Acetone

Yu. A. Rodikova¹, * and E. G. Zhizhina¹

¹*Borckov Institute of Catalysis, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, prosp. Acad. Lavrentieva 5, Novosibirsk, 630090 Russia*

*e-mail: rodikova@catalysis.ru

Investigations on the development of homogeneous chloride-free two-stage process (1st stage – target reaction, 2nd stage – catalyst regeneration) for oxidizing C₃H₆ to acetone with oxygen in the presence of catalyst Pd_{aq}²⁺ + Mo-V-P heteropoly acid (HPA-*x*, *x* is the number of V atoms) have been presented. The kinetic equation of the target reaction has been obtained, and its mechanism has been proposed. It has been shown that catalysts based on high-vanadium modified (non-Keggin) compositions HPA-*x*_m are the most efficient. The kinetics of C₃H₆ oxidation in the presence of Keggin HPA-*x* and HPA-*x*_m solutions has been the same, but only the Pd_{aq}²⁺ + HPA-*x*_m catalysts have turned out to be technologically feasible. These have a high thermal stability (up to 180°C), which allows the catalyst to be rapidly regenerated with oxygen. This favorably distinguishes the catalysts based on HPA-*x*_m from Keggin HPA-*x*, the thermal stability of which is limited to 140°C. The possibility of rapid regeneration of the catalyst has made it possible to close the 2-stage catalytic cycle of C₃H₆ oxidation to acetone with oxygen and has opened up prospects for the practical use of the process in the presence of Pd_{aq}²⁺ + HPA-*x*_m. The catalyst has been successfully tested for stability.

Keywords: homogeneous metal complex catalysis, propylene, oxidation, Pd-containing catalytic systems, heteropolyacids