

УДК 542.973:546.97'56'33'131:542.954.1:547.211:541.124

ГОМОГЕННЫЕ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ В ПАРЦИАЛЬНОМ ОКИСЛЕНИИ ПРОПАНА КИСЛОРОДОМ

© 2020 г. Е. Г. Чепайкин*, Г. Н. Менчикова, С. И. Помогайло

*Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова РАН,
г. Черноголовка, Московская область, 142432 Россия*

**E-mail: ehep@ism.ac.ru*

Поступила в редакцию 15.11.2019 г.

После доработки 15.06.2020 г.

Принята к публикации 10.07.2020 г.

Изучено действие соединений меди и фосфорно-молибден-ванадиевых гетерополиоксидов (ГПК) $H_5PMo_{10}V_2O_{40}$ и $H_7PMo_8V_4O_{40}$ в качестве сокатализаторов при совместном окислении пропана и СО в присутствии соединений Rh, Pd и Pt в среде водной АсОН. Показано, что эти ГПК достаточно эффективны, но в каталитических системах с соединениями Rh и Pd уступают Cu(I,II). В качестве наиболее вероятных механизмов окисления рассмотрены внутри- и внешнесферные механизмы реакции и оценен вклад каждого из них в общий процесс.

Ключевые слова: алканы, парциальное окисление, монооксид углерода, комплексы родия, палладия, платины, механизм реакции, гетерополиоксиды

DOI: 10.31857/S0028242120060027

Алканы природного и попутного нефтяного газов — доступное и недорогое сырье для получения ключевых кислородсодержащих соединений органического и нефтехимического синтеза — спиртов, альдегидов, кетонов, карбоновых кислот. К настоящему времени использование этого сырья ограничено процессом конверсии в синтез-газ с последующим синтезом метанола или углеводов в реакции Фишера–Тропша [1, 2].

Алканы обычных условиях относительно инертные соединения. Традиционные гетерогенные катализаторы, действующие при относительно высоких температурах, при прямом окислении алканов неселективны из-за происходящих реакций глубокого окисления [3]. Гомогенные катализаторы и каталитические системы активны при более низких температурах и характеризуются высокой селективностью [4].

Открытие А.Е. Шиловым с сотр. в 1969 г. гомогенной активации метана [5] положило начало бурному развитию этой области химии. За прошедшие 50 лет накоплен обширный экспериментальный и теоретический материал [6–12], однако до сих пор не разработан подходящий для коммерциализации катализатор.

В качестве окислителей исследованы различные соединения: H_2O_2 , $K_2S_2O_8$, C_6H_5IO , органические пероксиды, гидропероксиды и др. Отмечалось, что использование H_2O_2 для окисления метана в метанол нерентабельно [13]. Скорее все-

го, при коммерциализации процессов окисления потребуются использовать молекулярный кислород в качестве исходного окислителя, в особенности в случаях алканов C_1-C_4 . В связи с этим, к довольно сложному этапу активации связи С–Н добавляется еще и активация кислорода.

К настоящему времени можно выделить два основных подхода к активации алканов. Согласно первому подходу активация алканов происходит во внутренней координационной сфере каталитически активного комплекса металла с образованием связи металл–алкил (внутрисферный механизм, ВТМ). Второй механизм заключается в использовании аналогий с действием биокатализаторов (оксигеназ). Предполагается, что при действии оксигеназ связь С–Н алканов разрывается при акцептировании атома водорода оксо-(пероксо)-группой каталитически активного комплекса. Назовем такой механизм внешнесферным (ВШМ).

По механизму ВТМ действуют системы А.Е. Шилова ($PtCl_4^{2-}-PtCl_6^{2-}$) [4, 6, 7], R. Periana (в олеуме) [7, 8] и некоторые другие. Такие системы характеризуются дейтериевым изотопным обменом алкана со средой. В системах, действующих по механизму ВШМ, такой изотопный обмен не происходит, т.к. в них не образуется связь металл–алкил. Метан в системе [4, 6, 7] активируется аквахлоридным комплексом Pt(II), а окис-

лителем служит $[\text{PtCl}_6]^{2-}$. Выход продуктов – метанола и метилхлорида невелик. В системе [8, 14, 15] катализатором является комплекс bipyPtCl_2 в растворе олеума (*bipy* – бипиримидин). Процесс окисления идет под действием SO_3 при давлении метана 3.4 МПа и 170–220°C. При конверсии метана в 90% выход продукта – метилбисульфата составляет 73%, но активность катализатора невелика (8.4 ч^{-1}). Этот катализатор считается одним из самых перспективных.

К каталитическим системам, частично или преимущественно действующим по механизму ВШМ, можно отнести системы, разработанные нами на основе биомиметического подхода.

Этот подход заключается во введении совосстановителя. Биологические катализаторы – оксигеназы для активации молекулярного кислорода используют совосстановитель – восстановленную форму никотинамиддинуклеотида (NADH). В качестве совосстановителей в химических системах целесообразно использовать водород или монооксид углерода, а также и синтез-газ – смесь водорода и монооксида углерода. Далее оказалось, что необходимо вводить сокатализаторы, которые в восстановленной форме взаимодействуют с молекулярным кислородом и превращают его в активные двухэлектронные окислители.

Сокатализаторы – соединения с легкими редокс-переходами, часто используемые как реокислители при окислении олефинов и монооксида углерода – Ni/NiO , $\text{Cu(I)}/\text{Cu(II)}$, $\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}$. При таком подходе мы разработали ряд гомогенных каталитических систем для окисления и окислительного карбонилирования метана и других низших алканов [9–12]. Например, метан в присутствии родий–медь–хлоридной каталитической системы в среде водной трифторуксусной кислоты (Ac_fOH) при 6 МПа и 95°C превращается в органические оксигенаты (метанол, муравьиную и уксусную кислоты) при общей активности в расчете на Rh 100–150 ч^{-1} .

Представлялось важным расширить круг сокатализаторов и вовлечь для конструирования каталитических систем гетерополиоксиды. Эти соединения привлекательны своим разнообразием и широко использовались в качестве катализаторов для окисления различных органических субстратов [16, 17], а также в составе каталитических систем как реокислители при окислении СО и олефинов [18–21]. Сообщалось о действии ГПК в качестве сокатализатора при окислении алканов $\text{C}_3\text{--C}_4$ в присутствии комплексов Ru(IV) в водной среде [22], а также окисления метана на закрепленном на SiO_2 -комплексе bipyPtCl_2 [23]. При этом основной продукт – ацетон на комплексах Ru(IV) образуется из пропана с выходом, значительно меньшим стехиометрического. Метан в при-

сутствии катализатора $\text{bipyPtCl}_2/\text{SiO}_2$ превращается не только в метанол, но и в ацетальдегид. Известно также об использовании $\text{H}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$ в качестве сокатализатора в системах с $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ и $\text{Pd}(\text{bipy})\text{Cl}_2$ в среде Ac_fOH [24, 25]. $\text{H}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$ нерастворим в Ac_fOH , по-видимому, этот сокатализатор действует в виде суспензии. Важно отметить, что ГПК действуют в качестве связующего агента между носителем и каталитически активным комплексом [26]. Это обстоятельство открывает перспективу приготовления гетерогенизированных катализаторов, в которых ГПК может быть одновременно и связкой, и сокатализатором. Однако перед этим необходимо исследовать ГПК в качестве сокатализаторов в условиях гомогенного катализа.

Цель данной работы – выяснение возможности использования ГПК в качестве сокатализаторов и сравнение их эффективности с Cu(II) при окислении пропана в среде водной уксусной кислоты в присутствии соединений родия, палладия и платины под действием смеси O_2/CO .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы и материалы

$\text{RhCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$ (34.5 мас. % Rh), K_2PdCl_4 и $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ синтезировали по методикам [27]; NaCl (х.ч.), $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.), $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), CH_3COOH (х.ч.), H_2SO_4 (х.ч.), ФОСК – перфтороктансульфо кислота (40%-ный раствор в воде, Sigma-Aldrich), α, α -дипиридил и γ, γ -дипиридил (Sigma-Aldrich), H_2O (бидистиллят). Эфиры уксусной кислоты и спиртов (пропанола, *n*-бутанол) синтезировали по методике [28] и перегоняли. Чистоту эфиров контролировали методом ГХ. Пропаналь – 99.5%, Sigma-Aldrich. ГПК синтезировали согласно [29]. Газы: СО (99.9%), C_3H_8 (99.8%), O_2 (99.9%), H_2 – электролитический, гелий – марки “А”.

Каталитические опыты

Опыты проводили в термостатируемом реакторе из нержавеющей стали объемом 34 см^3 , футерованном фторопластом. Контактный раствор (объем жидкой фазы составлял 2.5 мл) готовили в специальном контейнере. Компоненты каталитической системы для более точной дозировки взвешивали на аналитических весах и затем содержимое контейнера загружали в реактор. Реактор присоединяли к установке подачи газов и последовательно вводили газы до парциальных давлений: $\text{C}_3\text{H}_8 = 0.68 \text{ МПа}$, $\text{O}_2 = 0.4 \text{ МПа}$, $\text{CO} = 0.88 \text{ МПа}$. На линии подачи газов установлен образцовый манометр на 10.0 МПа с ценой деления 0.04 МПа для точного дозирования газов. После подачи га-

зов кран реактора перекрывали, присоединяли к заранее нагретому до температуры опыта термостату и включали перемешивание. По окончании опыта реактор охлаждали проточной водой до комнатной температуры.

Анализ

Газовую и жидкую фазу исследовали методом ГХ. Газовую фазу анализировали на хроматографе ЛХМ-2000 с программой "Z-Lab" при 55°C, ДТП. Колонки: молекулярные сита 5 Å, зернение 0.2–0.3 мм, $l = 3$ м, $d = 3$ мм, $\text{He} = 30$ мл/мин (O_2 , N_2 , C_2H_4 , CO) и порapak Q, зернение 0.115–0.200 мм, $l = 2$ м, $d = 2.5$ мм, $\text{He} = 20$ мл/мин (CO_2 , пропан).

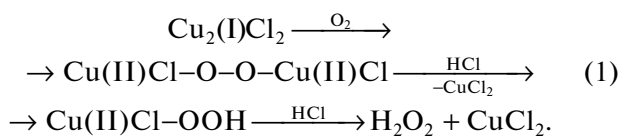
Жидкую фазу анализировали на газовом хроматографе "Кристаллюкс 4000М" с использованием программы NetChrom V2.1, капиллярная колонка CP-Sil-5CB Agilent, $l = 25$ м, $d = 0.15$ мм, с программированием температуры от 40 до 150°C со скоростью 5 град/мин, $\text{He} = 20$ мл/мин, входное давление на колонку 1.3 атм, деление потока 1 : 70, расход 0.287 мл/мин. Введению проб в испаритель хроматографа предшествовала подготовка пробы.

Пробоподготовка для ГХ-анализа

Катализат с введенным внутренним стандартом ($n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OAc}$) загружали в специальный реактор с хроматографической силиконовой мембраной, который термостатировали при 50°C в течение 10 мин. Затем нагретым до 60°C газовым шприцем отбирали парогазовую пробу. В хроматограф вводили 100–150 мкл пробы.

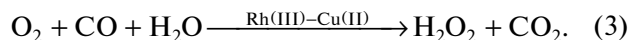
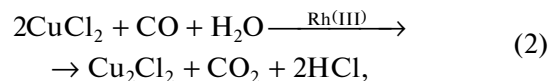
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Эффективность соединений меди в качестве сокатализаторов при гомогенном окислении алканов в присутствии комплексов родия и палладия установлена нами ранее для сред, содержащих смеси воды и трифторуксусной (Ac_fOH) [30, 31] или гептафтормасляной (Pr_fCOOH) [32] кислот. Действие соединений меди объясняется особенностью взаимодействия Cu(I) с кислородом, которое в определенных условиях сопровождается образованием значительных количеств пероксида водорода [33] по последовательности реакций (1):



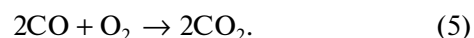
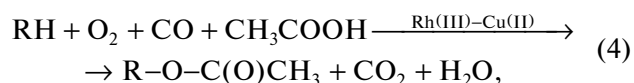
При этом активными двухэлектронными окислителями алканов могут быть не только пероксид водорода, но и пероксиды и гидропероксиды меди(II). Если реализовать непрерывное восстано-

вление Cu(II) в Cu(I) (реакция (2)), то процесс образования двухэлектронных окислителей становится каталитическим (реакция (3)):



Разработанные нами каталитические системы действуют при введении CO в качестве совосстановителя. Сообщалось о каталитических системах, действующих без введения совосстановителя [24, 25, 34–36]. Однако их активность очень низка даже в среде трифторуксусной кислоты.

Поскольку ГПК практически нерастворимы в Ac_fOH , исследование возможности их использования в качестве сокатализаторов для окисления пропана проводили в водной AcOH . Вода является важным компонентом каталитических систем для совместного окисления алканов и CO (реакции (2) и (3)). Учитывая плохую растворимость пропана в воде, ранее проведенные исследования показали, что содержание воды следует поддерживать оптимальным ≈ 20 об. %. Процесс совместного окисления алкана и CO описывается уравнением (4). Одновременно происходит интенсивное окисление CO (реакция (5)).



Каталитические системы на основе комплексов родия

Проведено сравнительное изучение каталитических систем $\text{RhCl}_3\text{-Cu(II)-NaCl}$ и $\text{RhCl}_3\text{-H}_3\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$ (ГПК-2) и $\text{RhCl}_3\text{-H}_7\text{PMo}_8\text{V}_4\text{O}_{40}$ (ГПК-4). Как правило, соединения меди активны в качестве реокислителей в достаточно кислых средах. Без добавления H_2SO_4 в продуктах реакции обнаружены только карбонильные соединения с преобладанием пропаналя (табл. 1, оп. 1). Отметим, что для действия родий–медь–хлоридной каталитической системы необходимо введение избытка Cl^- , т.к. Cu(II) действует в качестве сокатализатора (реокислителя) при наличии Cl^- в ее координационной сфере [37]. В отсутствие избыточного Cl^- наблюдается умеренная каталитическая активность (табл. 1, оп. 2). Введение H_2SO_4 в систему $\text{RhCl}_3\text{-Cu(OAc)}_2$ позволяет также проводить более корректное сравнение с катализаторами Rh –ГПК (ГПК–сильные кислоты). Добавление H_2SO_4 приводит к существенному увеличению каталитической активности (табл. 1, оп. 3, 4). При концентрации серной кислоты 0.05 и 0.1 М каталитическая активность практически одина-

Таблица 1. Состав продуктов реакции, каталитическая активность и вклад механизма ВТМ при совместном окислении пропана и монооксида углерода в присутствии RhCl_3 и сокатализаторов*

№	$[\text{RhCl}_3] \times 10^3, \text{M}$	Добавки		[Сокатализатор], М	$\tau, \text{ч}$	Продукты реакции				А, ч^{-1}	S, мол. %
		$[\text{NaCl}] \times 10^3, \text{M}$	$[\text{H}_2\text{SO}_4], \text{M}$			$\text{CO}_2, \text{об. \%}$	оксигенаты из пропана, $\text{M} \times 10^3$				
							изо-PrOAc	n-PrOAc	$\sum \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (Па : Ац)		
1	2.5	7.5	0	$\text{Cu}(\text{OAc})_2, 0.02$	2	19.9	следы	следы	0.015 (64 : 36)	3	64
2	2.5	0	0.05	$\text{Cu}(\text{OAc})_2, 0.02$	2	16.3	29	22	22	14.6	—
3	2.5	7.5	0.05	$\text{Cu}(\text{OAc})_2, 0.02$	2	8.2	75	51	45 (23 : 77)	34	47
4	2.5	7.5	0.1	$\text{Cu}(\text{OAc})_2, 0.02$	1.7	8.2	86	47	47 (27 : 73)	36	42
5	2.5	7.5	0.11	$\text{Cu}(\text{OAc})_2, 0.02$	2	2.77	14	6	31	10	—
α, α -bipy	6	2.5	1.5	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}, 0.02$	2.5	5.1	33	16	49	16	—
α, α -bipy	7	2.5	7.5	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}, 0.02$	2	8.3	83	44	47 (20 : 80)	35	39
γ, γ -bipy	8	2.5	7.5	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}, 0.02$	2	18.8	90	43	61	39	—
9	5	15	0	ГПК-4, 0.02	2	1.6	4	0	12	3.2	—
10	2.5	0	0	ГПК-4, 0.02	2	16.3	4	следы	13	3.4	—
11	2.5	0	0.05	ГПК-4, 0.02	2	5.7	3	0	7	2.0	—
12	5	15	0	ГПК-2, 0.02	2	4.4	0.5	1	32	3.8	—
13	2.5	0	0.05	ГПК-2, 0.02	3	8.9	13	7	14	13.6	—
14	2.5	0	0	ГПК-2, 0.02	1	29.4	8	8	42 (50 : 50)	23	55
15	2.5	7.5	0	ФОСК, 0.1; $\text{Cu}(\text{OAc})_2, 0.02$	2	24.4	83.61	35.4	27.9	29.4	—
16	2.5	0	0	ФОСК, 0.1; ГПК-2, 0.02	2	7.19	19.34	6.7	14.8	8.2	—

* Условия опыта — давление газов при комнатной температуре, атм.: $\text{C}_3\text{H}_8 = 6.8$; $\text{O}_2 = 4.0$; $\text{CO} = 8.8$; $\text{AcOH} : \text{H}_2\text{O} = 4 : 1$ (об.); 80°C ; в оп. 5, 6 введен $[\alpha, \alpha\text{-bipy}] = 2.5 \times 10^{-3}\text{M}$; в оп. 7 введен $[\gamma, \gamma\text{-bipy}] = 2.5 \times 10^{-3}\text{M}$; в опытах 5, 6 $T = 90^\circ\text{C}$; $\sum \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ — сумма пропаналя и ацетона; Па : Ац — соотношение пропаналя и ацетона, мол. %, А — активность каталитической системы, выраженная как частота оборотов катализатора, ч^{-1} ; S — вклад механизма ВТМ; ФОСК — перфтороктансульфоуксислота.

кова (табл. 1, оп. 3, 4). Ряд опытов проведен в присутствии каталитических систем $\text{RhCl}_3\text{—NaCl—}\alpha, \alpha\text{-bipy}$ ($\gamma, \gamma\text{-bipy}$)— $\text{Cu}(\text{OAc})_2$. Введение лигандов bipy обусловлено следующим обстоятельством. При исследовании свойств гетерогенизированной на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ каталитической системы $\text{RhCl}_3\text{—Cu}(\text{OAc})_2$ в реакции окисления СО в режиме проточной по газу установке выявлен факт частичного уноса родия в виде $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_4$ из катализатора [38]. Предполагалось, что введение лигандов bipy резко снизит летучесть карбониллов родия. Опыты 5, 6 (табл. 1), проведенные при $T = 90^\circ\text{C}$ показывают, что $\alpha, \alpha\text{-bipy}$ существенно снижает активность каталитической системы, вероятно за счет образования стабильных хелатных комплексов. Вве-

дение $\gamma, \gamma\text{-bipy}$ практически не влияет на каталитическую активность (табл. 1, оп. 7).

Данные по исследованию ГПК в качестве сокатализаторов приведены в табл. 1 (оп. 9—14). Каталитические системы с ГПК-4 проявляют низкую активность (табл. 1, оп. 9—11). Установлено, что избыток Cl^- ингибирует действие ГПК-2 в качестве сокатализаторов для окисления пропана и оксида углерода (табл. 1, оп. 12, 14). Ингибирование может быть связано с образованием V(IV)-хлоридных соединений, которые уже неспособны входить в состав ГПК и подвергаться реокислению кислородом.

Каталитические системы на основе ГПК в качестве реокислителей вместо Cu(II) разрабатыва-

Таблица 2. Состав продуктов реакции, каталитическая активность и вклад механизма ВТМ при совместном окислении пропана и СО в присутствии Pd-содержащих каталитических систем. $[K_2PdCl_4] = [\alpha, \alpha\text{-bipy}] = 2.5 \times 10^{-3} \text{ M}^*$

№	[Сококатализатор], М	$[H_2SO_4]$, М	τ , ч	Продукты реакции				А, ч ⁻¹	S, мол. %
				CO ₂ , %	оксигенаты из пропана, М × 10 ³				
					<i>изо</i> -PrOAc	<i>n</i> -PrOAc	$\sum C_3H_6O$ (Па : Ац)		
1	Cu(OAc) ₂ , 0.04	0	1.0	6.5	Следы	Следы	23.5 (56 : 44)	9.4	56
2	Cu(OAc) ₂ , 0.04	0.05	1.5	8.0	20.2	23.3	45.0 (31 : 69)	35.4	51
3	Cu(OAc) ₂ , 0.04 ГПК-2, 0.02	0	1.0	13.4	7.2	Следы	23.0	12.0	
4	Cu(OAc) ₂ , 0.04 ГПК-4, 0.02	0	1.0	14.4	8.3	1.6	19.5	11.8	
5	Cu(OAc) ₂ , 0.04 ГПК-2, 0.02	0.05	1.0	33.0	9.9	4.9	14.8	11.8	
6	ГПК-4, 0.02	0	1.0	12.3	10.2	2.9	18.1 (57 : 43)	12.4	45
7	ГПК-2, 0.02	0	1.0	32.5	5.8	4.7	39.3 (50 : 50)	19.9	52
8	ГПК-4, 0.02	0.05	1.0	12.1	11.2	3.3	26.8	16.5	
9	ГПК-2, 0.02	0.05	1.0	37.4	26.5	13.5	19 (63 : 37)	23.6	51

* Условия опыта – давление газов при комнатной температуре, атм.: C₃H₈ = 6.8; O₂ = 4.0; CO = 8.8; AcOH : H₂O = 4 : 1 (об.); 80°C; $\sum C_3H_6O$ – сумма пропаналя и ацетона; Па : Ац – соотношение пропаналя и ацетона; мол. %; А – активность каталитической системы, выраженная как частота оборотов катализатора, ч⁻¹; S – вклад механизма ВТМ.

лись как безхлоридные системы для снижения коррозионной активности контактных растворов при окислении этилена в ацетальдегид [20]. Каталитическая система RhCl₃–ГПК-2 проявила хотя и несколько меньшую по сравнению с системой RhCl₃–Cu(OAc)₂–NaCl, но вполне приемлемую активность (табл. 1, оп. 14). Низкая эффективность ГПК-4 может быть связана с ее более низким окислительным потенциалом по сравнению с ГПК-2 [21]. При добавлении H₂SO₄ к раствору Cu(OAc)₂ в растворе должны наблюдаться Cu²⁺, OAc⁻, SO₄²⁻. В связи с этим в оп. 6–8 (табл. 1) в качестве сокатализатора брали CuSO₄. Однако сравнение оп. 4 и 8 (табл. 1) показывает, что между этими сокатализаторами практически нет различий. Для приготовления гетерогенизированных катализаторов в качестве кислой добавки лучше всего подходит не H₂SO₄, а сильная органическая кислота, например, перфтороктансульфо кислота (ФОСК). В связи с этим проведены опыты в присутствии Cu(OAc)₂ или ГПК-2, взятых в качестве сокатализаторов и получены вполне приемлемые результаты (табл. 1, оп. 15, 16).

Каталитические системы на основе комплексов палладия

Для предотвращения выпадения металлического палладия во всех опытах добавляли стабилизирующий лиганд α, α -бипиридил (α, α -bipy). При использовании Cu(OAc)₂ в качестве сокатализа-

тора эфиры (*изо*-PrOAc и *n*-PrOAc) обнаружены в следовых количествах, а основными продуктами реакции были $\sum C_3H_6O$ (сумма пропаналя и ацетона) (табл. 2, оп. 1). По-видимому, при этом значительный вклад вносит внешнесферный механизм процесса и ацетон образуется прямо из пропана, а не через промежуточной изопропанол. Такой механизм был предложен нами ранее при совместном окислении пропана и ¹⁸PrOH кислородом ¹⁶O₂. Продуктом реакции в этом случае был исключительно CH₃–(¹⁶O)C–CH₃ [39]. При подкислении контактного раствора серной кислотой появлялись заметные количества эфиров, но увеличивался и выход $\sum C_3H_6O$ (табл. 2, оп. 2). Введение в качестве кислого промотора гетерополикислот ГПК-2 и ГПК-4 привело к снижению каталитической активности (табл. 2, оп. 3, 4). При этом, добавление H₂SO₄ не повлияло на каталитическую активность (табл. 2, оп. 5). Использование гетерополикислот ГПК-4 и ГПК-2 приводит к умеренной каталитической активности (табл. 2, оп. 6, 7), а подкисление серной кислотой заметно увеличивает каталитическую активность (табл. 2, оп. 8, 9).

Таким образом, каталитические системы на основе комплексов Pd и гетерополикислот проявляют заметную каталитическую активность в парциальном окислении пропана, но, как и в случае систем на основе комплексов Rh, все же более низкую, чем системы, содержащие Cu(OAc)₂ в ка-

Таблица 3. Состав продуктов реакции, каталитическая активность и вклад механизма ВТМ при совместно-окислении пропана и СО в присутствии комплексов Pt и сокатализаторов*

№	[Сокатализатор], М	[H ₂ SO ₄], М	τ, ч	Продукты реакции				А, ч ⁻¹	S, мол. %
				CO ₂ , %	оксигенаты из пропана, М × 10 ³				
					изо-PrOAc	n-PrOAc	∑ C ₃ H ₆ O (Па : Ац)		
1	Cu(OAc) ₂ , 0.02	0.04	1.7	2.0	следы	следы	следы	0	–
2	Cu(OAc) ₂ , 0.04*	0.05	1.7	8.2	11.3	12.6	7.6	3.7	–
3	ГПК-2, 0.04	0	2.0	11.2	23.7	5.6	45.7 (47 : 53)	7.6	38
4	ГПК-2, 0.04	0.05	1	27.5	21.9	11.2	52.7 (64 : 36)	17	57

* Условия опыта – давление газов при комнатной температуре, атм.: C₃H₈ = 6.8; O₂ = 4.0; CO = 8.8; AcOH : H₂O = 4 : 1 (об.); 80°C; (NH₄)₂PtCl₆ = 5 × 10⁻³ М; в оп. 2 ∑ Cl/Pt = 12, [(NH₄)₂PtCl₆] = 5 × 10⁻³ М, [NaCl] = 3 × 10⁻² М; ∑ C₃H₆O – сумма пропаналя и ацетона; Па : Ац – соотношение пропаналя и ацетона, мол. %; А – активность каталитической системы, выраженная как частота оборотов катализатора, ч⁻¹; S – вклад механизма ВТМ.

честве сокатализатора. По-видимому, реокисление восстановленных форм ГПК кислородом происходит медленнее, чем окисление Cu(I) в Cu(II). Так же, как и в случае родийсодержащих систем использование ГПК-4 менее эффективно по сравнению с ГПК-2. Все же ГПК имеют определенное преимущество по сравнению с Cu(II), заключающееся в том, что они не образуют при восстановлении нерастворимые осадки. Кроме того, по мнению авторов [18, 20], гетерополикислоты в определенной степени стабилизируют Pd(0) и предотвращают выпадение Pd в виде металлического осадка.

Каталитические системы на основе комплексов платины

Для приготовления этих систем в качестве исходного компонента использовали (NH₄)₂PtCl₆. В условиях опытов (СО, 80°C) Pt(IV) восстанавливается до Pt(II). Соединения платины в реакциях с участием СО по сравнению с соединениями палладия имеют преимущество, заключающееся в том, что образующиеся карбонилы Pt(0) значительно более устойчивы по сравнению с карбонилами Pd и вероятность выпадения металлической платины невелика [34, 35]. При использовании Cu(OAc)₂ в качестве сокатализатора наблюдаются лишь следы продуктов окисления пропана (табл. 3, оп. 1). Введение дополнительного количества хлор-ионов приводит к появлению небольшой каталитической активности системы (табл. 3, оп. 2). В то же время ГПК-2 обеспечивает уже заметную каталитическую активность, которая существенно увеличивается при добавлении в систему серной кислоты (табл. 3, оп. 3, 4).

К механизму процесса

Действие ГПК в качестве сокатализатора, по-видимому, аналогично действию Cu(I), Cu(II) в медьсодержащих сокатализаторах (реакция (1)).

Восстановленная форма ГПК содержит V⁴⁺, который при взаимодействии с кислородом окисляется с образованием активных двухэлектронных окислителей.

При гомогенном окислении алканов, катализируемом металлокомплексами, по механизму ВТМ в продуктах реакции преобладают первичные спирты. В пропане энергия первичной связи С–Н (в метильной группе) составляет 406 кДж/моль, а вторичной связи С–Н (в метиленовой группе) – 393 кДж/моль. По стерическим причинам во внутренней координационной сфере металла выгоднее расположиться нормальному алкилу, чем разветвленному. Поэтому, при окислении пропана в системе [PtCl₄]²⁻–[PtCl₆]²⁻, действующей исключительно по механизму ВТМ, соотношение n-пропилхлорида (n-пропанола) к изопропилхлориду (изопропанолу) составляет 3 : 1 [4, 6].

Согласно механизму ВШМ алкан активируется путем отрыва атома водорода от алкана атомом кислорода оксо- или пероксокомплекса металла. Поскольку вторичная связь С–Н менее прочна, то преимущественно она и подвергается окислению. Например, при окислении пропана в биомиметической системе цитохром Р 450–NADPH–O₂ образуется исключительно изопропанол [42].

Ранее мы показали, что окисление метана в присутствии родий–медь–хлоридной каталитической системы в среде AcOH–H₂O происходит преимущественно по механизму ВШМ [43]. Окисление пропана в этих же условиях частично происходит по механизму ВТМ, однако количественно вклад этого механизма не оценивался [32].

В данной работе в некоторых опытах мы привели соотношение пропаналя и ацетона.

Согласно [5] примем, что 25% изопропанола образуется по механизму ВТМ, а остальные 75% – по ВШМ. По нашим данным ацетон образуется не окислением изопропанола, а по независимой

реакции [39]. Такая реакция скорее всего осуществляется по механизму ВШМ. Пропаналь может легко получаться окислением *n*-пропанола. В таком случае его происхождение связано с маршрутом по механизму ВТМ. Принимая во внимание вышеотмеченное, можно приближенно оценить вклад каждого из механизмов в образование продуктов реакции окисления пропана.

Такие расчеты показывают, что во всех опытах наблюдается очень существенный вклад механизма ВТМ (табл. 1–3, S – вклад механизма ВТМ). В ряде опытов изопропанол и ацетон преобладают над *n*-пропанолом и *n*-пропаналем. Общая активность каталитических систем при этом достаточно высока, а вклад механизма ВТМ меньше, чем внешнесферного (табл. 1, оп. 3, 4, 7). В каталитической системе RhCl₃–ГПК-2 выход C₃H₆O превышает выходы эфиров, причем пропаналь и ацетон образуются в равных количествах. Вклад механизма ВТМ составляет 55% (табл. 1, оп. 14). В Pd-содержащих каталитических системах и Cu(OAc)₂ и с ГПК-2 вклады ВШМ- и ВТМ-механизмов примерно одинаковы (табл. 2, оп. 1, 2, 7, 9). В Pt-содержащих каталитических системах лучшие результаты получены при использовании ГПК-2 в качестве сокатализатора, причем введение H₂SO₄ приводит к увеличению активности и повышению вклада механизма ВТМ от 38 до 57% (табл. 3, оп. 3, 4).

Согласно полученным данным при варьировании катализаторов и сокатализаторов в определенной степени можно управлять селективностью процесса с преимущественным получением спиртов (эфиров) или карбонильных соединений (пропаноля, ацетона).

Недостатками гомогенного жидкофазного катализа является сложность отделения катализатора от продуктов реакции и растворителя и возвращение его в каталитический процесс, а также высокая коррозионная активность используемых сред. В связи с этим представляется перспективным конструирование гибридных гомогенно-гетерогенных катализаторов, которые представляют собой гомогенные катализаторы в высококипящем растворителе, нанесенные на носители, и могли бы действовать в обычном проточном по газу реакторе. Для действия таких систем необходимо обеспечить возможность взаимодействия между компонентами каталитических систем. В этом смысле ГПК могут иметь преимущество перед Cu(I,II), поскольку не образуют нерастворимых соединений. Ранее нами установлено, что родий–медь–хлоридные и палладий–медь–хлоридные каталитические системы, иммобилизованные на γ-Al₂O₃, эффективны в реакции окисления СО в газофазном режиме [38, 44], но требуют введения кислого промотора и паров воды. Однако на этих катализаторах не удалось смоделировать условия для совместного окисления

пропана и СО. На основе результатов данной работы можно расширить круг сокатализаторов и кислых промоторов с включением, например, H₃PMo₁₀V₂O₄₀ и перфторсульфокислот и попытаться провести совместное окисление пропана и СО с получением из пропана оксигенатов (пропанолов, ацетона, пропаноля) в условиях гетерогенного катализа.

ВЫВОДЫ

Таким образом, в процессе окисления пропана в среде водной уксусной кислоты проведено сравнительное исследование каталитической активности систем на основе соединений Rh, Pd и Pt при использовании в качестве сокатализаторов соединений меди или фосфор–молибден–ванадиевых гетерополикислот. Показано, что каталитическое действие систем проявляется лишь при введении СО в качестве восстановителя, причем при замене соединений Cu(II) на ГПК для Pt-катализаторов активность возрастает, для Rh- и Pd-систем она снижается. Проведена оценка вклада внутри- и внешнесферного механизмов в процессе активации и окисления пропана; найдено, что роль ГПК в процессе окисления пропана аналогична действию соединений меди.

Использование ГПК в качестве сокатализаторов представляет перспективу при создании гетерогенизированных каталитических систем на основе пористых носителей неорганической или полимерной природы.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Чепайкин Евгений Григорьевич, к.х.н., в.н.с., ORCID: 0000-0002-1631-021X

Менчикова Галина Николаевна, н.с., ORCID: 0000-0003-3128-0837

Помогайло Светлана Ибрагимовна, к.х.н., ORCID: 0000-0001-8200-0706

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. М.: Академкнига, 2004. 679 с.
2. Чоркендорф И., Наймантсведрайт Х. Современный катализ и химическая кинетика. Долгопрудный: Издательский Дом "Интеллект", 2010. 504 с.
3. Арутюнов В.С., Крылов О.В. // Успехи химии. 2005. Т. 74. С. 1216.
4. Гольдшлегер Н.Ф., Тябин М.Б., Шилов А.Е., Штейнман А.А. // Журн. физ. химии. 1969. Т. 43. С. 2174.

5. *Мастерс К.* Гомогенный катализ переходными металлами. М.: Мир, 1983.
6. *Shilov A.E., Shul'pin G.B.* Activation and Catalytic Reactions of Saturated Hydrocarbons in the Presence of Metal Complexes. New York, Boston, Dordrecht, Moscow: Kluwer Academic Publishers, 2000. 536 p.
7. *Shul'pin G.B.* // *Catalysts*. 2016. V. 6. № 4. P. 50.
8. *Gunsalus N.J., Koppaka A.K., Park S.H., Bischof S.N., Hashiguchi B.G., Periana R.A.* // *Chem. Rev.* 2017. V. 117. № 13. P. 8521.
9. *Чепайкин Е.Г.* // *Успехи химии*. 2011. Т. 80. № 4. С. 384.
10. *Чепайкин Е.Г., Borshch V.N.* // *J. Organomet. Chem.* 2015. V. 793. P. 78.
11. *Чепайкин Е.Г.* Chapter in book *Alkane Functionalization*. Ed. Pombeiro A.J.L., Fatima C. Guedes da Silva: Wiley, 2019. P. 19.
12. *Чепайкин Е.Г., Менчикова Г.Н., Помогайло С.И.* // *Изв. РАН. Сер. хим.* 2019. № 8. С. 1465.
13. *Hutchings G.J.* // *Top. Catal.* 2016. V. 59. P. 658.
14. *Periana R.A., Bhalla G., Tenn W.J., Young K.J.H., Liu X.Y., Mironov O., Jones C.J., Ziatdinov V.R.* // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2004. V. 220. P. 7.
15. *Conley B.L., Tenn W.J., Young K.J.H., Ganesh S.K., Meier S.K., Ziatdinov V.R., Mironov O., Oxgaard J., Gonzales J., Goddard W.A., Periana R.A.* // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2006. V. 251. P. 8.
16. *Kozhevnikov I.V.* // *Chem. Rev.* 1998. 98. P. 171.
17. *Wang S.S., Yang G.Y.* // *Chem. Rev.* 2015. V. 115. № 11. P. 4893.
18. *Zhizhina E.G., Kuznetsova L.I., Matveev K.I.* // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1986. V. 31. № 1. P. 113.
19. *Ma Y., Peng H., Liu J., Wang Y., Hao X., Feng X., Khan S.U., Tan H., Li Y.* // *Inorganic Chemistry*. 2018. V. 57. № 7. P. 4109.
20. *Матвеев К.И., Жижина Е.Г., Шитова Н.Б., Кузнецова Л.И.* // *Кинетика и катализ*. 1977. Т. 18. № 2. С. 380.
21. *Жижина Е.Г., Симонова М.В., Одяков В.Ф., Матвеев К.И.* // *Катализ в промышленности*, 2005. Т. 2. С. 17.
22. *Арзамаскова Л.Н., Романенко А.В., Ермаков Ю.И.* // *Кинетика и катализ*. 1980. Т. 21. № 4. С. 1068.
23. *Var-Nahum I., Khenkin A.M., Neumann R.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. V. 126. P. 10236.
24. *Yuan Y.J., Wang L.L., Wang Y.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011. V. 50. P. 6513.
25. *Yan J., Wang Y., Hao C.* // *Catal. Lett.* 2013. V. 143. P. 610.
26. *Augustine R.L., Tanielyan S.K., Mahata N., Gao Y., Zsigmond A., Yang H.* // *Applied Catalysis A: General*. 2003. V. 256. P. 69.
27. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы. Под ред. Черняева И.И. М.: Наука, 1964. 339 с.
28. Органикум (Практикум по органической химии). Пер. с нем. В.М. Потапова, С.В. Пономарева. М.: Мир, 1979. Т. 2. С. 76.
29. *Одяков В.Ф., Жижина Е.Г., Максимовская Р.И., Матвеев К.И.* // *Кинетика и катализ*. 1995. Т. 36. № 5. С. 795.
30. *Чепайкин Е.Г., Безрученко А.П., Лещева А.А.* // *Кинетика и катализ*. 2002. Т. 43. С. 550.
31. *Чепайкин Е.Г., Безрученко А.П., Менчикова Г.Н., Моисеева Н.И., Гехман А.Е.* // *Нефтехимия*. 2010. Т. 50. № 5. С. 346 [*Petrol. Chemistry*. 2010. V. 50. P. 332].
32. *Чепайкин Е.Г., Bezruchenko A.P., Menchikova G.N., Gekhman A.E.* // *J. Mol. Catal.* 2017. V. 426. P. 389.
33. *Zuberbuhler A.* // *Helv. Chim. Acta*. 1967. V. 50. P. 466.
34. *An Z., Pan X., Liu X., Han X., Bao X.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. V. 128. P. 16028.
35. *Munz D., Strassner T.* // *Chem. Eur. J.* 2014. V. 20. P. 14872.
36. *Munz D., Strassner T.* // *Angew. Chem.* 2014. V. 53. P. 2485.
37. *Сокольский Д.В., Дорфман Я.А.* Катализ лигандами в водных растворах. Алма-Ата: Наука, 1972. 336 с.
38. *Чепайкин Е.Г., Безрученко А.П., Менчикова Г.Н., Ткаченко О.П., Кустов Л.М., Куликов А.В.* // *Кинетика и катализ*. 2018. Т. 59. № 2. С. 177.
39. *Чепайкин Е.Г., Безрученко А.П., Менчикова Г.Н., Моисеева Н.И., Гехман А.Е.* // *Нефтехимия*. 2014. Т. 54. № 5. С. 380 [*Petrol. Chemistry*. 2014. V. 54. № 5. P. 374].
40. *Booth G., Chatt J., Chini P.* // *Chem. Commun.* 1965. V. 24. P. 639.
41. *Матвеев К.И., Рачковская Л.Н., Еременко Н.К.* // *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*. 1968. № 4. С. 81.
42. *Kawasami N., Shoji O., Watanabe Y.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011. V. 50. P. 5315.
43. *Чепайкин Е.Г., Безрученко А.П., Бойко Г.Н., Гехман А.Е., Моисеев И.И.* // *Кинетика и катализ*. 2006. Т. 47. С. 16.
44. *Чепайкин Е.Г., Безрученко А.П., Менчикова Г.Н., Ткаченко О.П., Кустов Л.М., Куликов А.В.* // *Изв. РАН. Сер. хим. наук*. 2017. № 10. С. 1934.