

ГОМОГЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ НА ОСНОВЕ РАСТВОРОВ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТ. IV. ИСПЫТАНИЯ КАТАЛИЗАТОРА СИНТЕЗА МЕТИЛЭТИЛКЕТОНА В ПРИСУТСТВИИ ПРОДУКТОВ КОРРОЗИИ АППАРАТУРЫ (КАТИОНОВ МЕТАЛЛОВ)

© 2021 г. Е. Г. Жижина^а, Л. Л. Гогин^{а, *}

^аФГБУН ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: gogin@catalysis.ru

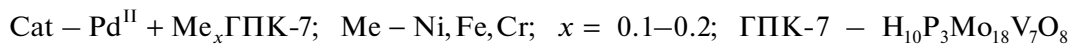
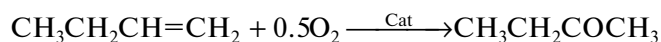
Поступила в редакцию 12.03.2021 г.

После доработки 18.05.2021 г.

Принята к публикации 19.05.2021 г.

Исследовано влияние продуктов коррозии аппаратуры (катионов переходных металлов) на физико-химические и каталитические свойства гомогенного катализатора Pd(II) + ГПК-х, разработанного для двухстадийного окисления *n*-бутена в метилэтилкетон (МЭК) кислородом. Оценена термостойкость раствора катализатора на основе ГПК-х (Мо–V–P-гетерополикислоты с *x* атомами ванадия) в присутствии катионов переходных металлов. Проведена оптимизация состава двухкомпонентного катализатора, рекомендованного для опытно-промышленных испытаний МЭК-процесса.

Графический реферат



Ключевые слова: гетерополикислоты, гомогенный катализ, окисление бутиленов, метилэтилкетон

DOI: 10.31857/S0453881121050142

ВВЕДЕНИЕ

Растворы молибдованадофосфорных гетерополикислот (ГПК-х, где *x* – число атомов ванадия в составе ГПК) начали применять в окислительном катализе около 50-ти лет назад. Выяснилось, что они обладают рядом уникальных свойств, главным из которых является обратимая окисляемость – способность восстановленных растворов ГПК-х окисляться молекулярным кислородом. Эта особенность позволила в присутствии растворов ГПК-х замкнуть двухстадийные каталитические циклы окисления субстратов разных классов кислородом [1]. За прошедшие годы накоплен значительный опыт работы с растворами ГПК-х и исследовано большое количество

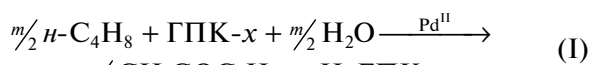
каталитических реакций в их присутствии [2–11]. Если сначала применялись только низкованадиевые растворы ГПК-х состава Кеггина ($\text{H}_{3+x}\text{P}\text{Mo}_{12-x}\text{V}_x\text{O}_{40}$, $x \leq 4$), то впоследствии удалось разработать способы синтеза *модифицированных* (некеггиновских) высокованадиевых растворов ГПК-х [12], обладающих существенно более высокой термостабильностью и производительностью.

Модифицированные растворы ГПК-х, позволявшие достаточно быстро проводить стадию регенерации катализаторов на их основе кислородом (воздухом) при высоких температурах (160–190°C), открыли тем самым перспективу промышленной реализации окислительных процессов с участием растворов ГПК-х. Следует отметить, что в случае кеггиновских растворов именно стадия регенерации ГПК-х кислородом была ключевой, поскольку вызывала наибольшие проблемы для реализации каталитических процессов из-за своей низкой скорости и образования осадков при $T > 135^\circ\text{C}$ [13].

Сокращения и обозначения: ГПК – гетерополикислота; МЭК – метилэтилкетон; Рс – динатриевая соль дихлордисульфоталозианина кобальта; *E* – редокс-потенциал; ГЖХ – газо-жидкостная хроматография; НВЭ – нормальный водородный электрод; *m* – степень восстановления раствора ГПК-х; Δm – изменение степени восстановления раствора ГПК-х в ходе реакции; $\tau_{\text{бут}}$ – время бутиленовой реакции; $\tau_{\text{кисл}}$ – время регенерации катализатора; $W_{\text{бут}}$ – скорость поглощения бутилена.

Модифицированные растворы ГПК-х оказались высокоэффективными катализаторами не только реакций окисления. В силу своей высокой бренстедовской кислотности они нашли удачное применение и как *бифункциональные* (кислотные и окислительные) катализаторы [10]. Высокие активности и селективности в целевых реакциях, а также успешное решение проблемы регенерации катализаторов на основе модифицированных растворов ГПК-х позволили ряду разработанных процессов выйти на уровень опытно-промышленных испытаний. Однако при этом встали задачи технологического плана, при которых особую значимость приобретают сведения о физико-химических свойствах растворов ГПК-х (плотность, вязкость, рН, редокс-потенциал E [14], электропроводность [15] и коррозионные свойства [16, 17]) и их изменениях в ходе редокс-процессов. Серьезную значимость в этом ряду имеют и сведения о влиянии продуктов коррозии аппаратуры (катионов переходных металлов), в частности пилотных установок, на состояние гомогенного катализатора на основе ГПК-х, запрограммированного на длительную работу. На примере одного из разработанных процессов на основе раствора ГПК-х ниже будет показано, как решались важные технологические задачи при подготовке опытно-промышленных испытаний.

Итак, настоящая работа продолжает цикл исследований [18, 19] гомогенного катализатора Pd(II) + ГПК-х, разработанного в Институте катализа СО РАН для опытно-промышленной реализации двухстадийного процесса окисления *n*-бутилена в метилэтилкетон (МЭК) кислородом [20, 21] по реакциям (I) + (II). Проведение этих реакций в разных реакторах обеспечило 98%-ную селективность и взрывобезопасность МЭК-процесса.



Здесь $\text{H}_m\text{ГПК-х}$ ($\text{H}_{3+x+m}\text{PV}_m^{\text{IV}}\text{V}_{x-m}^{\text{V}}\text{Mo}_{12-x}\text{O}_{40}$) – восстановленная форма ГПК-х; m – степень восстановления раствора ГПК-х, вычисляемая по формуле: $m = [\text{V}(\text{IV})]_{\Sigma} / [\text{ГПК-х}]$. Значение m может изменяться в интервале от 0 до x ($0 \leq m \leq x$).

На первой стадии этого процесса (бутиленовая реакция) *n*-бутилен при 50–60°C окисляется комплексом Pd(II) в МЭК, а образовавшийся Pd(0) сразу же окисляется в Pd(II) Mo–V–P-гетерополикислотой. Таким образом, в ходе реакции (I) наряду с образованием продукта происходит постепенное восстановление раствора ГПК-х, глубина которого зависит от концентрации в нем V(V). Далее, после отпарки МЭК, раствор катализатора на стадии (II) регенерируется кислородом

(воздухом) при температурах 160–190°C и $P_{\text{O}_2} = 0.4$ МПа (кислородная реакция) [18]. После регенерации окисленный раствор катализатора Pd(II) + ГПК-х готов вновь готов к использованию в качестве *обратно* действующего окислителя на следующем *цикле* каталитической реакции окисления *n*-бутилена кислородом. Следовательно, в нестационарном двухстадийном (I) + (II) каталитическом МЭК-процессе ГПК-х (обратно действующий окислитель) фактически является компонентом катализатора Pd(II) + ГПК-х.

Новый МЭК-процесс прошел опытно-промышленные испытания, основные результаты которых были представлены в работе [18]. Установлено, что водный раствор катализатора на основе ГПК-х обладает большой коррозионной активностью в отношении большинства сталей. Как показали наши исследования [16], высокой коррозионной стойкостью в отношении этого катализатора отличается лишь титан. Именно поэтому при разработке технологии МЭК-процесса первоначально намечалось реализовать его в аппаратуре, полностью изготовленной из титана. Однако в ходе проектных работ выявилась необходимость использования спецсталей вместо титана для запорной и регулирующей арматуры, а также для отдельных узлов опытно-промышленной установки синтеза МЭК.

Применение спецсталей, пригодных для работы в контакте с катализатором Pd(II) + ГПК-х, многократно увеличило масштаб и сложность задач реализации МЭК-процесса. К ним, кроме определения стойкости сталей, добавилась трудно решаемая проблема преодоления негативного влияния продуктов коррозии на работоспособность, свойства и срок службы гомогенного катализатора. Для выхода из этой ситуации пришлось выполнить довольно большой объем исследований.

На основе детальных исследований коррозии пяти видов спецсталей, представленных в работе [16], нами были выбраны два наименее корродирующих образца. Лучшей заменой титану оказалась сталь 06ХН28МДТ (ЭИ-943), менее коррозионностойкими были сталь Х17Н13М2Т и подобная ей Х17Н13М3Т.

Зная состав продуктов коррозии этой группы сталей ($\text{Me} = \text{Fe}^{2+(3+)}, \text{Cr}^{3+}, \text{Ni}^{2+}$) и экспериментально установив предельно допустимое (ПД) содержание катионов Me в растворе катализатора (< 0.1 М), для детального изучения мы искусственно ввели эти катионы в гомогенный катализатор, приготовленный на основе раствора ГПК-7 брутто-состава $\text{H}_{10}\text{P}_3\text{Mo}_{18}\text{V}_7\text{O}_{84}$. Отметим, что именно раствор ГПК-7 был использован в качестве *базового* (наиболее стабильного и эффективного) для приготовления двухкомпонентного катализатора Pd(II) + ГПК-х, на котором осуществ-

ляли оптимизацию МЭК-процесса. Поэтому целый ряд фундаментальных исследований, в том числе физико-химических и коррозионных свойств, был проведен именно с раствором ГПК-7 [14, 17].

Подготовленные образцы Pd(II) + ГПК-7 с примесями различных Me (см. ниже) были испытаны в нескольких циклах МЭК-процесса (бутиленовая + кислородная реакции). Кроме этого они были проверены на термостойкость. В настоящей работе представлены данные *комплексного исследования* влияния катионов переходных металлов на активность и стабильность катализатора в обеих стадиях МЭК-процесса. Выводы, сделанные на основе полученных данных, позволили осуществить оптимизацию гомогенного катализатора синтеза МЭК до опытно-промышленных испытаний [18, 19].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез раствора ГПК-7

Использованный в работе 0.25 М водный раствор ГПК-7 брутто-состава $\text{H}_{10}\text{P}_3\text{Mo}_{18}\text{V}_7\text{O}_{84}$ синтезировали из V_2O_5 , H_3PO_4 , MoO_3 и H_2O_2 по разработанной нами методике [12]. В начале синтеза V_2O_5 растворяли в охлажденном (4–5°C) и разбавленном растворе H_2O_2 . Образовавшиеся пероксиванадиевые соединения самопроизвольно разлагались, давая разбавленный раствор $\text{H}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28}$, который сразу же стабилизировали добавлением избытка H_3PO_4 . Полученный раствор дробно добавляли к постепенно упариваемой суспензии ($\text{MoO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4$). В итоге получали гомогенный 0.25 М раствор ГПК-7, состав которого контролировали методом ^{31}P и ^{51}V ЯМР [22].

Приготовление образцов катализаторов, содержащих продукты коррозии спецсталей

Для испытаний в бутиленовой реакции был приготовлен ряд образцов катализаторов Pd(II) + ГПК-7 с катионами металлов, являющимися продуктами коррозии спецсталей (Me = $\text{Fe}^{2+(3+)}$, Cr^{3+} , Ni^{2+}). Для этого в исходный 0.25 М раствор ГПК-7 ($\text{H}_{10}\text{P}_3\text{Mo}_{18}\text{V}_7\text{O}_{84}$) сначала вводили рассчитанное количество 0.1 М PdSO_4 до получения $[\text{Pd}] = 6 \times 10^{-3}$ М, а затем стабилизатор палладия – фталоцианиновый лиганд Pс [20, 21] в концентрации 9×10^{-3} М, где Pс – это динатриевая соль дихлордисульфотфалоцианина кобальта (производитель ООО “Химполимер”, г. Тамбов)¹.

¹ Указанный продукт был синтезирован путем конденсации фталевого и тетрафторфталевого ангидридов с мочевиной и CoCl_2 с последующим сульфированием полученной смеси фталоцианинов.

В итоге был подготовлен достаточный объем *стандартного* раствора катализатора, из которого путем его частичной нейтрализации готовили растворы катализаторов на основе кислых солей ГПК-7. Были получены катализаторы на основе солей следующих составов:

1. $\text{Ni}_{0.2}\text{H}_{9.6}\text{P}_3\text{Mo}_{18}\text{V}_7\text{O}_{84}$ ($\text{Ni}_{0.2}$ ГПК-7),
2. $\text{Fe}_{0.2}\text{H}_{9.4}\text{P}_3\text{Mo}_{18}\text{V}_7\text{O}_{84}$ ($\text{Fe}_{0.2}$ ГПК-7),
3. $\text{Fe}_{0.1}\text{H}_{9.7}\text{P}_3\text{Mo}_{18}\text{V}_7\text{O}_{84}$ ($\text{Fe}_{0.1}$ ГПК-7),
4. $\text{Cr}_{0.2}\text{H}_{9.4}\text{P}_3\text{Mo}_{18}\text{V}_7\text{O}_{84}$ ($\text{Cr}_{0.2}$ ГПК-7).

Так, катализатор $\text{Ni}_{0.2}$ ГПК-7 приготовлен введением в стандартный 0.25 М раствор катализатора на основе ГПК-7 (с Pd и Pс) навески основного карбоната Ni с последующим кипячением раствора в течение 5 мин. После охлаждения контролировали объем раствора (20 мл) и измеряли значение его редокс-потенциала *E*.

Катализатор $\text{Fe}_{0.2}$ ГПК-7 получали введением в стандартный раствор катализатора точной навески железной проволоки. Раствор кипятили в течение 40–50 мин до ее полного растворения. Из охлажденного раствора при стоянии в течение суток выпало некоторое количество осадка оранжевого цвета, который при повторном кипячении раствора в течение 15 мин растворился. После охлаждения контролировали объем раствора (20 мл) и измеряли значение *E*.

Катализатор $\text{Fe}_{0.1}$ ГПК-7 был синтезирован аналогично катализатору $\text{Fe}_{0.2}$ ГПК-7. После приготовления и контроля объема (20 мл) раствора также определяли значение *E*.

Катализатор $\text{Cr}_{0.2}$ ГПК-7 готовили из навески CrO_3 , которую растворяли в заданном объеме стандартного раствора катализатора, после чего к нему добавляли расчетное количество 10 М раствора гидразин-гидрата, требуемое для восстановления Cr(VI) в Cr(III), без восстановления самой ГПК-7. Раствор кипятили в течение 5 мин, охлаждали, контролировали объем (20 мл) и измеряли значение *E*.

Измерение редокс-потенциалов растворов катализаторов

Величины редокс-потенциалов *E* окисленных и восстановленных растворов катализаторов определяли при комнатной температуре на pH-метре InoLab pH 730 (“Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GmbH”, Германия) с использованием комбинированного Pt-электрода SenTix ORP. По сравнению значений *E* достигалось за 1 мин с точностью до ± 0.001 В. Значения *E* в настоящей работе приведены относительно нормального водородного электрода (НВЭ).

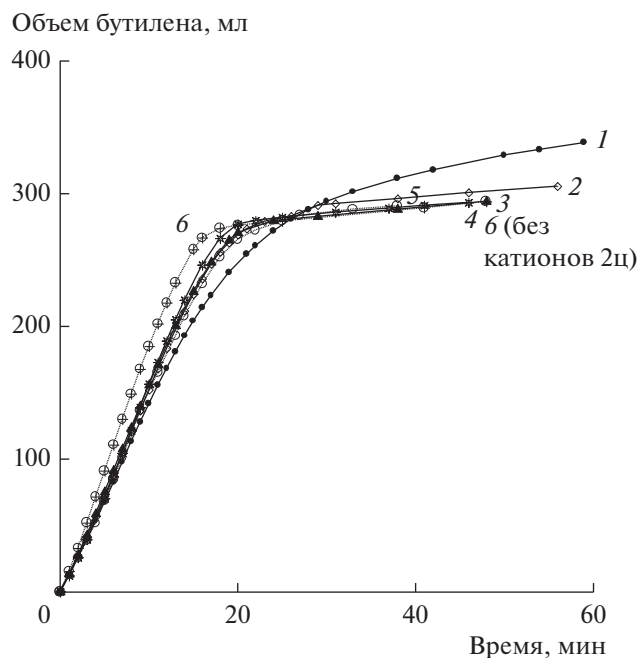


Рис. 1. Окисление *n*-бутилена в МЭК в присутствии катализатора $\text{Ni}_{0.2}\text{ГПК-7}$, 5 циклов. Номер кривой соответствует номеру цикла, 6 – стандартный катализатор без катионов. Условия: $V_{\text{кат}} = 20$ мл; $T = 60^\circ\text{C}$ (см. табл. 1).

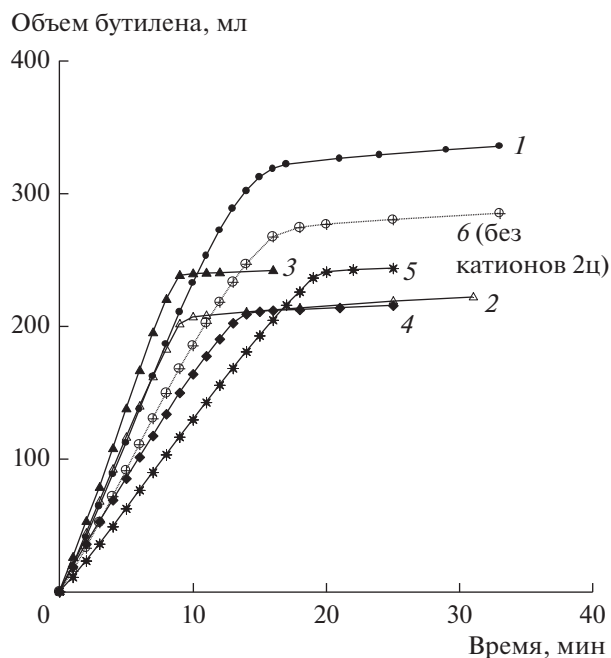


Рис. 2. Окисление *n*-бутилена в МЭК в присутствии катализатора $\text{Fe}_{0.2}\text{ГПК-7}$, 5 циклов. Номер кривой соответствует номеру цикла, 6 – стандартный катализатор без катионов. Условия: $V_{\text{кат}} = 20$ мл; $T = 60^\circ\text{C}$ (см. табл. 2).

Бутиленовая реакция (I)

Бутиленовую реакцию (взаимодействие *n*-бутилена с раствором $\text{Pd(II)} + \text{MeГПК-7}$) исследовали при атмосферном давлении в термостатированном встряхиваемом стеклянном реакторе – каталитической “утке” объемом 170 мл. Аналогично методике, детально описанной в [23], сначала через реактор с 20 мл катализатора продували C_4H_8 без барботажа, затем соединяли реактор с бюреткой, заполненной *n*-бутиленом, и начинали встряхивание. При частоте встряхивания реактора 1200 мин^{-1} реакция протекала в кинетической области. Ниже на рис. 1–6 представлены зависимости объемов *n*- C_4H_8 , поглощенных растворами $\text{Pd(II)} + \text{MeГПК-7}$, от времени. Скорость реакции определяли на начальном участке кинетической кривой, на котором она была постоянной. Селективность бутиленовой реакции контролировали методом ГЖХ на хроматографе Хромос ГХ-1000 (Россия) [23].

Регенерация катализаторов по реакции (II)

Регенерацию растворов катализаторов $\text{Pd(II)} + \text{MeГПК-7}$ проводили в термостатированном автоклаве со стеклянным вкладышем при температурах $160\text{--}190^\circ\text{C}$ и $P_{\text{O}_2} = 0.4$ МПа по методике [13] с перемешиванием, дополнительные условия указаны в подписях к таблицам.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования влияния продуктов коррозии спецсталей на эффективность гомогенного двухкомпонентного катализатора синтеза МЭК были начаты с катализатора, приготовленного на основе $\text{Ni}_{0.2}\text{ГПК-7}$. Следует отметить, что у стандартного (исходного) 0.25 М раствора ГПК-7 значение E составляет 1.090 В, однако после введения 0.2 молей Ni на моль ГПК-7 потенциал снизился и стал равным 1.044 В. При стоянии приготовленного раствора (20 мл) в течение 3 дней на дне стаканчика появились следы осадка светло-коричневого цвета (соединения ванадия), который при кипячении растворился. После этого катализатор $\text{Ni}_{0.2}\text{ГПК-7}$ (концентрации Pd и Pс приведены в таблицах) был испытан в 5 циклах бутиленовой реакции. Полученные результаты представлены в табл. 1 и на рис. 1.

Испытания вышеуказанного катализатора показали, что при введении Ni стабильность палладия в растворе ухудшается. При полном восстановлении раствора катализатора на основе $\text{Ni}_{0.2}\text{ГПК-7}$ уже на первом цикле часть палладия в виде черного налета осаждалась на стенках реактора и электродах при измерении значения E . Можно заключить, что Ni^{+2} конкурирует с Pd(0) за координационное место в молекуле фталоцианина кобальта (Pс). Тем не менее, после окисления восстановленного раствора катализатора (ре-

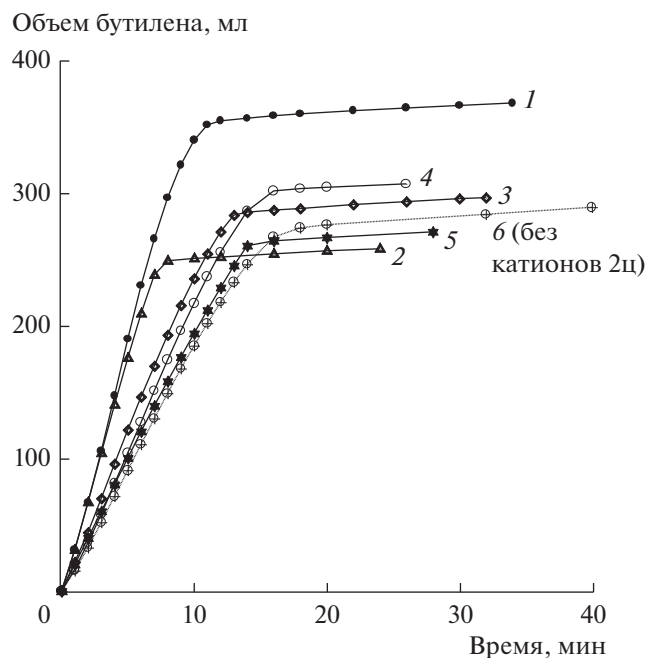


Рис. 3. Окисление *n*-бутилена в МЭК в присутствии катализатора $\text{Fe}_{0.1}\text{ГПК-7}$, 5 циклов. Номер кривой соответствует номеру цикла, б – стандартный катализатор без катионов. Условия: $V_{\text{кат}} = 20$ мл; $T = 60^\circ\text{C}$ (см. табл. 3).

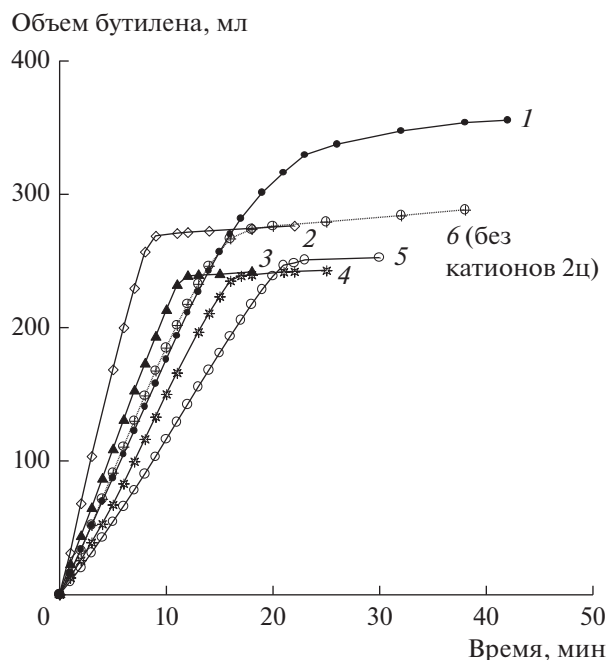


Рис. 4. Окисление *n*-бутилена в МЭК в присутствии катализатора $\text{Cr}_{0.2}\text{ГПК-7}$, 5 циклов. Номер кривой соответствует номеру цикла, б – стандартный катализатор без катионов. Условия: $V_{\text{кат}} = 20$ мл; $T = 60^\circ\text{C}$ (см. табл. 4).

генерации) в течение 30 мин при 190°C его активность в реакции (I) на последующих 4-х циклах оставалась такой же, как и на 1-м цикле. Это значит, что весь Pd-металл, выделившийся в виде “зеркала” из восстановленного раствора катализатора на основе $\text{Ni}_{0.2}\text{ГПК-7}$ при значительном снижении E в ходе бутиленовой реакции до значения $E_{\text{восст}} = 0.506\text{--}0.510$ В (табл. 1), полностью растворялся в процессе кислородной реакции (II) с ростом $E_{\text{окисл}}$ раствора до 1.000 В.

Анализируя данные табл. 1, следует отметить, что при уменьшении времени регенерации катализатора ($\tau_{\text{кисл}}$) с 40 до 30 мин глубина его окисления ($E_{\text{окисл}}$) практически не изменяется. Следовательно, можно сделать вывод, что при температуре 190°C время 30 мин – вполне достаточное для полного окисления восстановленной формы катализатора.

Значение окислительного потенциала следующего раствора катализатора на основе $\text{Fe}_{0.2}\text{ГПК-7}$

Таблица 1. Испытание катализатора $\text{Ni}_{0.2}\text{ГПК-7}$ в 5 циклах окисления *n*- C_4H_8 в МЭК*

№ цикла	E_o , В	$\tau_{\text{бут}}$, мин	$V_{\text{бут}}$, мл (Δm)	$W_{\text{бут}}$ средн. за 10 мин, мл/мин	$E_{\text{восст}}$, В	$\tau_{\text{кисл}}$, мин	$E_{\text{окисл}}$, В	Примечания
1	1.044	59	320 (5.43)	14.1	0.510	40	1.000	После опыта на “утке” есть налет $\text{Pd}_{\text{мет}}$, который растворяется в окисленном катализаторе
2	1.000	56	288 (4.56)	15.2	0.509	40	0.978	»
3	0.978	48	279.5 (4.40)	15.6	0.506	30	1.000	»
4	1.000	41	278.6 (4.46)	15.6	0.506	30	0.979	»
5	0.979	37	279.3 (4.48)	15.1	0.510	30	0.980	»

* Условия: $V_{\text{кат}} = 20$ мл; $[\text{Pd}] = 6 \times 10^{-3}$ М, $[\text{Pc}] = 9 \times 10^{-3}$ М; $T_{\text{бут}} = 60^\circ\text{C}$, $T_{\text{кисл}} = 190^\circ\text{C}$.

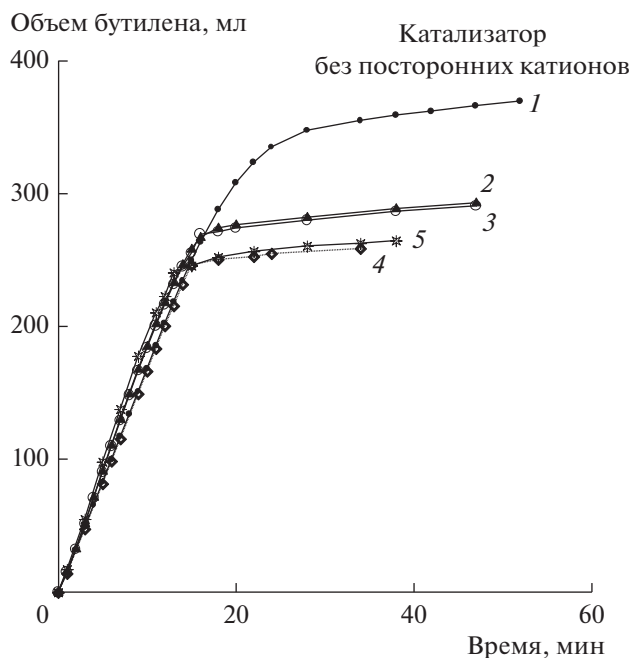


Рис. 5. Окисление *n*-бутилена в МЭК в присутствии катализатора ГПК-7 (без дополнительных катионов), 5 циклов. Номер кривой соответствует номеру цикла. Условия: $V_{\text{кат}} = 20$ мл; $T = 60^\circ\text{C}$ (см. табл. 5).

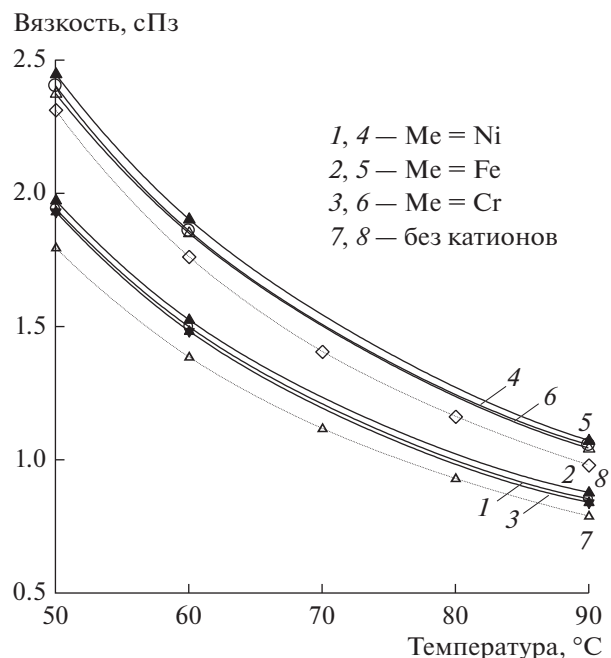


Рис. 6. Зависимость вязкости 0.25 М растворов катализаторов с продуктами коррозии $\text{Me}_{0.2}\text{ГПК-7}$ (сплошные кривые) и свободной ГПК-7 (пунктир) от температуры при различных степенях восстановления: $m = 0.35$ (кривые 1–3, 7) и $m = 6.10$ (кривые 4–6, 8).

($E = 1.040$ В) близко к значению E катализатора $\text{Ni}_{0.2}\text{ГПК-7}$ ($E = 1.044$ В), что объясняется почти одинаковым снижением кислотности растворов при введении в них катионов Ni и Fe в равных концентрациях, а не природой этих катионов. После повторного кипячения раствор $\text{Fe}_{0.2}\text{ГПК-7}$ простоял еще 4 дня. На дне стаканчика замечен небольшой коричневый желеобразный осадок,

видимо, гидроксиды Fe(III). С этим осадком катализатор и был испытан в 5 циклах бутиленовой реакции, результаты приведены в табл. 2 и на рис. 2.

Уже после первого цикла желеобразный осадок растворился и больше не появлялся, но появились следы светло-коричневого осадка (видимо, V_2O_5), который выделялся только из раствора

Таблица 2. Испытание катализатора $\text{Fe}_{0.2}\text{ГПК-7}$ в 5 циклах окисления *n*- C_4H_8 в МЭК*

№ цикла	E_0 , В	$\tau_{\text{бут}}$, мин	$V_{\text{бут}}$, мл (Δm)	$W_{\text{бут}}$ средн. за 10 мин, мл/мин	$E_{\text{восст}}$, В	$\tau_{\text{кисл}}$, мин	$E_{\text{окисл}}$, В	Примечания
1	1.040	33	324.4 (5.23)	23.2	0.518	20	0.906	До опыта в растворе был желеобразный осадок. После опыта $\text{Pd}_{\text{мет}}$ нет
2	0.906	31	211.8 (3.48)	20.6	0.521	20	0.959	До опыта был небольшой осадок
3	0.959	16	236.2 (3.86)	23.9	0.520	20	0.917	До опыта был небольшой светл. осадок. На "утке" – $\text{Pd}_{\text{мет}}$
4	0.917	25	207.3 (3.39)	16.3	0.519	20	0.963	До опыта был небольшой светл. осадок. После реакции (I) много $\text{Pd}_{\text{мет}}$, он не весь растворился в регенерир. катализаторе
5	0.979	37	279.3 (4.48)	12.9	0.516	20	0.949	»

* Условия: $V_{\text{кат}} = 20$ мл; $[\text{Pd}] = 6 \times 10^{-3}$ М, $[\text{Fe}] = 9 \times 10^{-3}$ М; $T_{\text{бут}} = 60^\circ\text{C}$, $T_{\text{кисл}} = 190^\circ\text{C}$.

Таблица 3. Испытание катализатора Fe_{0,1}ГПК-7 в 5 циклах окисления *n*-C₄H₈ в МЭК*

№ цикла	E_0 , В	$\tau_{\text{бут}}$, мин	$V_{\text{бут}}$, мл (Δm)	$W_{\text{бут}}$ средн. за 10 мин, мл/мин	$E_{\text{восст}}$, В	$\tau_{\text{кисл}}$, мин	$E_{\text{окисл}}$, В	Примечания
1	1.066	34	357.3 (5.79)	33.9	0.518	20	0.966	Исх. раствор гомогенный. После реакции (I) следы Pd _{мет}
2	0.966	24	250.6 (4.08)	25.1	0.515	30**	1.000	После реакции (I) следы Pd _{мет}
3	1.000	32	286.6 (4.65)	23.5	0.516	30	1.018	До опыта раствор гомогенный. После реакции (I) не отмечено Pd _{мет}
4	1.018	26	268.8 (4.89)	21.7	0.516	30	0.982	Есть следы Pd _{мет} в восст. растворе
5	0.982	28	262.1 (4.23)	19.4	0.519	30	0.980	Заметное кол-во Pd _{мет} , особенно при отпарке МЭК

* Условия: $V_{\text{кат}} = 20$ мл; $[\text{Pd}] = 6 \times 10^{-3}$ М, $[\text{Pc}] = 9 \times 10^{-3}$ М; $T_{\text{бут}} = 60^\circ\text{C}$, $T_{\text{кисл}} = 190^\circ\text{C}$. **Время кислородной реакции увеличено с 20 до 30 мин.

регенерированного катализатора. В ходе испытанной масса твердой фазы не нарастала.

Следует заметить, что из восстановленного раствора на основе Fe_{0,2}ГПК-7 металлический палладий выделялся в большей степени, чем из катализатора Ni_{0,2}ГПК-7, то есть катионы Fe(III) сильнее снижают стабильность восстановленного палладия. Из данных табл. 2 следует, что в присутствии Fe_{0,2}ГПК-7 значение E предельно восстановленного раствора катализатора составляет 0.516–0.521 В, что несколько выше, чем в случае Ni_{0,2}ГПК-7.

Для получения дополнительных данных о необходимой длительности кислородной реакции время регенерации этого катализатора было снижено с 30 до 20 мин. Судя по значению $E_{\text{окисл}}$ за 20 мин при 190°C такой катализатор явно не успевает достаточно глубоко окислиться ($E_{\text{окисл}} = 0.950$ – 0.960 В), поэтому и Pd не полностью возвращается в раствор. Это отражает снижение средней скорости бутиленовой реакции $W_{\text{бут}}$ на 4-м и 5-м циклах (табл. 2).

Для определения предельно допустимой (ПД) концентрации железа в растворе был испытан также катализатор, содержащий в 2 раза меньше катионов железа (Fe_{0,1}ГПК-7). После приготовления раствор стоял 2 дня без выделения осадков, в нем была лишь легкая муть. С этим катализатором проведено 5 циклов окисления *n*-C₄H₈ (табл. 3, рис. 3).

В первых двух циклах бутиленовой реакции он работал с очень высокой скоростью, превосходящей скорость реакции с раствором без дополнительных катионов (2-ой цикл для стандартного раствора катализатора показан пунктиром на рис. 3,

кривая б). Это происходило вследствие того, что катионы железа вытесняли палладий из его комплекса с фталоцианином кобальта, а аквакомплекс Pd, как известно, имеет значительно большую активность в бутиленовой реакции [24]. На последующих циклах активность катализатора Fe_{0,1}ГПК-7, как и Fe_{0,2}ГПК-7, систематически снижалась (сравнить рис. 2 и 3).

Результаты, полученные при увеличении времени регенерации катализатора на основе Fe_{0,1}ГПК-7 с 20 до 30 мин (табл. 3), свидетельствуют, что за 30 мин при 190°C раствор успевает достаточно глубоко окислиться, достигая значения $E_{\text{окисл}} \sim 0.980$ В. Тем не менее, более длительное время регенерации раствора не улучшило устойчивость палладиевого компонента катализатора. Скорость бутиленовой реакции при введении Fe в раствор сначала резко возрастает (сравнить кривые 1 и б на рис. 2 и 3), но от цикла к циклу она постепенно падает вследствие снижения устойчивости Pd и его потерь в виде осадков металла на аппаратуре. В присутствии Fe_{0,1}ГПК-7 значение E предельно восстановленного раствора катализатора варьирует от 0.515 до 0.519 В. Восстановленный раствор Fe_{0,1}ГПК-7, как и Fe_{0,2}ГПК-7, после 4-го и 5-го циклов выделяет заметное количество металлического палладия.

Наконец, был испытан катализатор на основе Cr_{0,2}ГПК-7. Оказалось, что при введении 0.2 моль Cr на моль ГПК-7 значение $E = 1.081$ В, т.е. по сравнению с катионами никеля и железа значение E в присутствии хрома снижается в меньшей степени (от стандартного значения 1.090 В). Раствор Cr_{0,2}ГПК-7 стоял 3 дня и остался гомогенным. Затем он был испытан в 5 циклах бутиленовой реакции (табл. 4, рис. 4).

Таблица 4. Испытание катализатора Cr_{0,2}ГПК-7 в 5 циклах окисления *n*-C₄H₈ в МЭК*

№ цикла	E_0 , В	$\tau_{\text{бут}}$, мин	$V_{\text{бут}}$, мл (Δm)	$W_{\text{бут}}$ средн. за 10 мин, мл/мин	$E_{\text{восст}}$, В	$\tau_{\text{кисл}}$, мин	$E_{\text{окисл}}$, В	Примечания
1	1.081	42	342.5 (5.62)	17.6	0.520	20	0.988	До опыта раствор гомогенный. После опыта не отмечено Pd _{мет}
2	0.988	22	269.4 (4.40)	29.8	0.518	20	0.962	»
3	0.962	18	235.3 (3.85)	21.3	0.514	20	0.963	До опыта был незначительный светлый осадок. После опыта есть Pd _{мет}
4	0.963	25	235.2 (3.82)	15.0	0.518	30**	0.976	До опыта был незначительный светлый осадок. Следы Pd в восст. растворе
5	0.976	30	243.2 (3.98)	11.6	0.520	20	0.960	В исходном растворе – легкая муть. После опыта есть Pd _{мет}

* Условия: $V_{\text{кат}} = 20$ мл; $[\text{Pd}] = 6 \times 10^{-3}$ М, $[\text{Pc}] = 9 \times 10^{-3}$ М; $T_{\text{бут}} = 60^\circ\text{C}$, $T_{\text{кисл}} = 190^\circ\text{C}$.

** Время кислородной реакции увеличено с 20 до 30 мин.

На первом цикле активность в бутиленовой реакции раствора Cr_{0,2}ГПК-7 совпадает с активностью ГПК-7 без катионов, на втором цикле она резко возрастает, а затем от цикла к циклу постепенно падает. Значение E предельно восстановленного раствора катализатора на основе Cr_{0,2}ГПК-7 находится в интервале 0.514–0.520 В.

Увеличение времени регенерации этого катализатора с 20 до 30 мин не стабилизирует его активность в реакции (I), поскольку за 30 мин он не окисляется достаточно глубоко (до $E_{\text{окисл}} > 0.98$ В). С 3-го цикла отмечено выделение Pd_{мет} из восстановленного катализатора (табл. 4).

Анализируя данные по поведению 4-х разных растворов катализаторов на основе кислых солей переходных металлов, можно заключить, что стабильность палладия в растворе катализатора Cr_{0,2}ГПК-7 ниже, чем в стандартном растворе, однако его устойчивость в растворе Fe_{0,2}ГПК-7 еще хуже, чем в Cr-содержащем катализаторе.

Таким образом, проведенное исследование доказало, что появление в гомогенном катализаторе синтеза МЭК катионов переходных металлов, являющихся продуктами коррозии спецсталей, заметно ухудшает стабильность катализатора Pd(II) + ГПК-7. В нем накапливаются железосодержащие осадки; предположительно это гидроксид железа(III) и ванадат железа(III) – FeVO₄. Наряду с провакоцированием осадкообразования катионы переходных металлов снижают стабильность Pd(0) в восстановленном катализаторе, так как конкурируют с палладием за координационное место в молекуле фталоцианинового лиганда Pc и вытесняют его из комплекса

Pd⁰Pc. Это приводит к образованию фазы Pd_{мет} и постепенному снижению концентрации палладия в растворе катализатора.

Дополнительная проверка стабильности палладия в стандартном растворе катализатора на основе свободной ГПК-7 (без дополнительного введения катионов Me) в 5 циклах реакции окисления бутилена в МЭК показала, что этот катализатор сохраняет гомогенность. Металлический палладий из восстановленных растворов не выделяется (табл. 5, рис. 5), поэтому его активность в реакции (I) постоянна. Предельно восстановленный катализатор на основе свободной ГПК-7 имеет значения $E_{\text{восст}}$ в интервале 0.508–0.511 В.

Следует отметить, что при снижении времени реакции (II) для стандартного катализатора с 30 до 20 мин (табл. 5) заметно снижается $E_{\text{окисл}}$. Поэтому заключаем, что регенерацию катализатора нужно проводить не менее 30 мин. Кроме того, в стандартном растворе на 1–2 циклах возможно образование весьма незначительного осадка (вероятно, V₂O₅), масса которого впоследствии не возрастает (его не отфильтровывали).

Полученные данные о влиянии продуктов коррозии спецсталей (катионов переходных металлов) на свойства и устойчивость гомогенного катализатора Pd(II) + ГПК-7 (H₁₀P₃Mo₁₈V₇O₈₄) двухстадийного окисления *n*-бутилена кислородом в МЭК позволили сделать ряд важных выводов. Во-первых, раствор ГПК-7 как компонент катализатора был все-таки недостаточно стабилен в окисленной форме катализатора (при 190°C после кислородной реакции): в ходе многоцикловых испытаний наблюдалось постепенное накопление ванадийсодержащих осадков. Во-вторых,

Таблица 5. Испытание катализатора на основе ГПК-7 (без дополнительных катионов металлов) в 5 циклах окисления n -C₄H₈ в МЭК*

№ цикла	E_0 , В	$\tau_{\text{бут}}$, мин	$V_{\text{бут}}$, мл (Δt)	$W_{\text{бут}}$ средн. за 10 мин, мл/мин	$E_{\text{восст}}$, В	$\tau_{\text{кисл}}$, мин	$E_{\text{окисл}}$, В	Примечания
1	1.090	52	353.2 (5.70)	17.2	0.508	30	1.000	Осадков нет
2	1.000	47	279.3 (4.49)	18.6	0.511	30	1.002	»
3	1.002	46	276.3 (4.44)	18.3	0.509	30	0.973	»
4	0.973	33	251.0 (4.10)	20.3	0.510	20*	0.963	До опыта была легкая муть. После реакции (I) Pd _{мет} нет
5	0.963	38	259.5 (4.21)	20.9	0.510	30	0.984	В исходном растворе легкая муть. Pd _{мет} не выделяется

* Условия: $V_{\text{кат}} = 20$ мл; $[\text{Pd}] = 6 \times 10^{-3}$ М, $[\text{Pc}] = 9 \times 10^{-3}$ М; $T_{\text{бут}} = 60^\circ\text{C}$, $T_{\text{кисл}} = 190^\circ\text{C}$.

** Время кислородной реакции уменьшено с 30 до 20 мин.

палладиевый компонент катализатора — комплекс Pd⁰ с фталоцианиновым лигандом (Pd⁰Pc) — был неустойчив в растворе полностью восстановленного катализатора при температурах 60–100°C. В этом случае после реакции (I) и на стадии отпарки МЭК наблюдалось появление палладиевого “зеркала”.

Подтверждено (табл. 5 и рис. 5), что нестабильность катализатора всегда проявлялась *только в присутствии* продуктов коррозии Me в предельно допустимых концентрациях. Она выражалась в систематическом снижении активностей катализатора в бутиленовой и кислородной реакциях и выпадении осадков. Так, из окисленной формы катализатора при 190°C выпадали осадки, уносившие из раствора Me-ионы и часть ванадия, однако эти осадки никогда *не содержали палладия*. Из раствора же полностью восстановленной формы катализатора постепенно выпадал только палладий, тогда как продукты коррозии Me и ГПК-7 были вполне устойчивы и не выделяли осадков из восстановленных растворов во всем диапазоне температур 20–190°C.

Здесь будет к месту упомянуть исследования термостойкости катализаторов, выполненные нами при изучении коррозии спецсталей в растворах ГПК-х [16]. Если катионы Ni²⁺ не изменяют термостойкость катализаторов, то катионы Cr³⁺ и особенно Fe³⁺ (при $[\text{Fe}^{3+}] > 0.025$ М) значительно ухудшают ее. Катионы Cr³⁺ и Fe³⁺ инициируют образование осадков, в основном из соединений ванадия. Эти осадки не растворяются в катализаторе в процессе циклической работы и поэтому ведут к снижению его производительности, поскольку именно атомы ванадия в раство-

рах ГПК-х претерпевают редокс-превращения: V(V) → V(IV) → V(V). В результате встает необходимость периодической фильтрации катализатора на основе ГПК-х и коррекции его состава добавлением потерянной части ванадия.

В отдельных опытах без введения в раствор катионов Me было показано, что 2–4-часовая выдержка стандартного катализатора Pd(II) + ГПК-7 при 190°C приводит к осадкообразованию. Это обусловлено тем, что исходный раствор катализатора уже содержал Fe³⁺-ионы (~0.05 М), внесенные с V₂O₅ х. ч. в процессе синтеза раствора ГПК-7 по методике [12], поэтому при длительной высокотемпературной выдержке даже при малых концентрациях катионов Fe³⁺ нестабильность катализатора проявлялась.

Для многочасовых коррозионных исследований использовали полностью окисленный 0.25 М раствор ГПК-7, имеющий очень низкие значения pH ~ -0.25 и высокое значение $E = 1.090$ В. Этот раствор, обладающий максимальной коррозионной активностью, сильнее всего дестабилизировал образец стали 12X18H10T, наиболее сильно подвергавшийся коррозии и поставлявший в раствор катионы Fe³⁺ [16].

Совокупность данных по активности катализатора синтеза МЭК на основе раствора ГПК-7 в реакциях (I) и (II), а также по коррозии образцов спецсталей [16] привела к заключению, что состав указанного катализатора *не является оптимальным*.

Таблица 6. Зависимость плотности (ρ) 0.25 М растворов $\text{Ni}_{0.2}\text{H}_{9.4}\text{P}_3\text{Mo}_{18}\text{V}_7\text{O}_{84}$ от степени восстановления (m) при разных температурах

Степень восстановления m	Плотность ρ , г/см ³				
	температура, °С				
	50	60	70	80	90
0.35*	1.682	1.675	1.668	1.662	1.659
0.35	1.685	1.680	1.673	1.666	1.663
2.12	1.689	1.686	1.675	1.669	1.665
4.22	1.691	1.688	1.676	1.671	1.666
6.10	1.692	1.689	1.678	1.672	1.667

* Для стандартного катализатора без катионов Ме.

Таблица 7. Зависимость плотности (ρ) растворов 0.25 М $\text{Fe}_{0.2}\text{H}_{9.4}\text{P}_3\text{Mo}_{18}\text{V}_7\text{O}_{84}$ от степени восстановления (m) при разных температурах

Степень восстановления m	Плотность ρ , г/см ³				
	температура, °С				
	50	60	70	80	90
0.35*	1.682	1.675	1.668	1.662	1.659
0.35	1.686	1.681	1.674	1.668	1.663
2.12	1.690	1.686	1.677	1.672	1.666
4.22	1.692	1.690	1.678	1.674	1.667
6.10	1.694	1.691	1.679	1.675	1.668

* Для стандартного катализатора без катионов Ме.

Таблица 8. Зависимость плотности (ρ) растворов 0.25 М $\text{Cr}_{0.2}\text{H}_{9.4}\text{P}_3\text{Mo}_{18}\text{V}_7\text{O}_{84}$ от степени восстановления (m) при разных температурах

Степень восстановления m	Плотность ρ , г/см ³				
	температура, °С				
	50	60	70	80	90
0.35*	1.682	1.675	1.668	1.662	1.659
0.35	1.685	1.680	1.673	1.666	1.662
2.12	1.690	1.685	1.676	1.670	1.665
4.22	1.692	1.688	1.678	1.673	1.667
6.10	1.693	1.690	1.679	1.674	1.667

* Для стандартного катализатора без катионов Ме.

Изменение физико-химических свойств катализаторов с разным содержанием продуктов коррозии

Для оценки всестороннего влияния продуктов коррозии Ме на состояние катализатора синтеза МЭК необходимо было оценить изменения его физико-химических свойств в присутствии катионов

переходных металлов. С этой целью по методикам, детально описанным в работах [14, 17], для трех образцов катализаторов на основе ГПК-7 с разными катионами Ме были исследованы изменения плотности и вязкости раствора ГПК-7 (определяющего компонента катализатора) в окисленном и восстановленном состоянии при разных температурах и разных степенях восстановления ГПК-7 ($m = [\text{V(IV)}]_{\Sigma}/[\text{ГПК-7}]$). Среди исследованных были катализаторы на основе $\text{Ni}_{0.2}\text{H}_{9.6}\text{P}_3\text{Mo}_{18}\text{V}_7\text{O}_{84}$, $\text{Fe}_{0.2}\text{H}_{9.4}\text{P}_3\text{Mo}_{18}\text{V}_7\text{O}_{84}$ и $\text{Cr}_{0.2}\text{H}_{9.4}\text{P}_3\text{Mo}_{18}\text{V}_7\text{O}_{84}$.

Результаты измерений (табл. 6–8) показали, что при введении в стандартный раствор катализатора катионов Ni^{+2} , Fe^{+3} и Cr^{+3} в концентрациях 5×10^{-2} М плотность растворов существенно образом не изменяется. В присутствии всех этих катионов значение ρ лишь несущественно возрастает по сравнению со стандартным раствором.

Для этих же трех растворов с катионами переходных металлов была измерена вязкость (табл. 9). Зависимости η от температуры для трех окисленных ($m = 0.35$) и восстановленных ($m = 6.1$) растворов, а также для стандартного раствора катализатора без катионов при тех же степенях восстановления представлены на рис. 6. Видно, что вязкость растворов с продуктами коррозии спецсталей несколько более заметно (по сравнению с плотностью) возрастает относительно вязкости раствора свободной ГПК-7. При этом природа катиона принципиально не оказывает воздействие на величину η , влияет только концентрация продуктов коррозии – катионов переходных металлов. Но это влияние существенно назвать нельзя, поскольку изменения η не превышают 7–8%.

Анализ полученных данных позволил сделать вывод о том, что продукты коррозии спецсталей весьма мало изменяют основные физико-химические свойства катализатора Pd(II) + ГПК-7, поэтому их действием на эти свойства в ходе длительных циклических испытаний катализатора по реакциям (I) + (II) можно пренебречь. Однако этого не скажешь об устойчивости катализаторов.

Анализ совокупности результатов исследования устойчивости, активности в реакциях (I) и (II) и термостойкости катализатора Pd(II) + ГПК-7 позволил заключить, что в окисленной форме раствор на основе ГПК-7 недостаточно стабилен в присутствии предельно допустимых (<0.1 М) концентраций Ме – продуктов коррозии спецсталей. Источником катионов переходных металлов является арматура опытно-промышленной установки синтеза МЭК. Следовательно, для получения высокотехнологичного катализатора МЭК-процесса необходимо было оптимизировать финальный состав ГПК-х. Катализатор должен сохранять гомогенность и высокую окисли-

Таблица 9. Зависимость вязкости (η) 0.25 М растворов $\text{Me}_{0.2}\text{H}_{9.6}\text{P}_3\text{Mo}_{18}\text{V}_7\text{O}_{84}$ ($\text{Me} = \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Cr}$) от температуры при разных степенях восстановления (m)

Степень восстанов- ления m	Вязкость η , сПз								
	температура, °С								
	50			60			90		
	Ni	Fe	Cr	Ni	Fe	Cr	Ni	Fe	Cr
0.35*	1.7935	1.7935	1.7935	1.3836	1.3836	1.3836	0.7879	0.7879	0.7879
0.35	1.9402	1.9715	1.9290	1.4970	1.5231	1.4810	0.8510	0.8757	0.8339
6.10	2.4004	2.4451	2.3718	1.8573	1.9008	1.8490	1.0542	1.0704	1.0415

* Для стандартного катализатора без катионов Me.

тельную емкость в присутствии ПД концентраций переходных металлов в ходе опытных работ.

Экспериментальным путем было установлено, что устойчивость раствора ГПК-х можно повысить только изменением его состава в направлении увеличения содержания фосфора. В результате вместо стандартного раствора на основе ГПК-7 ($\text{H}_{10}\text{P}_3\text{Mo}_{18}\text{V}_7\text{O}_{84}$) был предложен новый раствор на основе ГПК-7' оптимизированного состава ($\text{H}_{11}\text{P}_4\text{Mo}_{18}\text{V}_7\text{O}_{87}$).

Новый катализатор Pd(II) + ГПК-7' был достаточно стабилен в области ПД концентраций ионов Me как в окисленной форме (до 190°C), так и в восстановленной (при 60–100°C). Однако при концентрациях продуктов коррозии, превышающих ПД (т.е. $[\text{Me}] > 0.1$ М), осадки в растворе катализатора все-таки могли появляться. В таких случаях в ходе циклических испытаний из окисленного раствора катализатора (после регенерации) осадки удаляли фильтрованием, определяли их массу и элементный состав. Установлено, что в осадок обычно уходила основная масса продуктов коррозии Me и небольшая часть ванадия в виде смешанных оксидов. Если потеря ванадия превышала 8–10% от его содержания в растворе ГПК-7', то проводили коррекцию состава катализатора по ванадию. В результате отфильтровывание осадков позволяло очистить катализатор от основной массы продуктов коррозии Me в том случае, когда их концентрации были больше предельно допустимых. Это значительно облегчало прокачивание раствора катализатора по замкнутому циклу опытно-промышленной установки [18].

Задача обеспечения устойчивости палладия в восстановленной форме нового катализатора в присутствии катионов Me была решена путем компенсации потерь фталоцианинового лиганда Рс, который уносился из раствора с осадками, вызванными продуктами коррозии, а также постепенно выгорал во время экспозиции в окислительной среде при высокой температуре (кислородная реакция при 180–190°C).

В опытах по контролю активности нового катализатора в бутиленовой реакции убыль Рс в растворе проявлялась в резком возрастании скорости реакции (I), по завершении которой палладий частично осаждался в виде черного налета на стенках реактора. Выпавший Pd легко возвращался в раствор при контакте с окисленной формой ГПК-7'. После добавления Рс палладий стабилизировался в растворе и не выпадал из восстановленного катализатора, пока в нем присутствовал Рс. Описанный метод возвращения палладия из фазы $\text{Pd}_{\text{мет}}$ в раствор был использован при отработке технологии МЭК-процесса на опытно-промышленной установке, когда периодически (при необходимости) отключали подачу бутилена и циркулировали окисленный раствор катализатора (с высоким $E_{\text{окисл}}$) в замкнутом цикле опытной установки. В ходе такой процедуры $\text{Pd}_{\text{мет}}$ окислялся ГПК-кислотой и переходил со стенок аппаратуры в раствор катализатора, возвращая его активность к исходному значению [18].

В итоге проведенные исследования показали, что при изменении состава гомогенного катализатора синтеза МЭК с Pd(II) + ГПК-7 на Pd(II) + ГПК-7' удалось резко уменьшить его чувствительность к присутствию продуктов коррозии Me. В результате, по нашей оценке, скорость образования осадков была снижена примерно в 300–350 раз. Их возникновение в малых количествах возможно лишь при длительной эксплуатации катализатора (в течение нескольких месяцев). Именно катализатор оптимизированного состава на основе раствора ГПК-7' или его кислой натриевой соли ($\text{Na}_{1.2}\text{ГПК-7'}$) был запатентован нами в качестве гомогенного двухкомпонентного катализатора МЭК-процесса [20, 21].

Было подтверждено, что окислительная емкость катализатора Pd(II) + ГПК-7' четко пропорциональна концентрации V(V) в растворе, т.е. степени восстановления m . Базовые зависимости E и pH от m для оптимизированного катализатора на основе ГПК-7' и его кислой натриевой соли

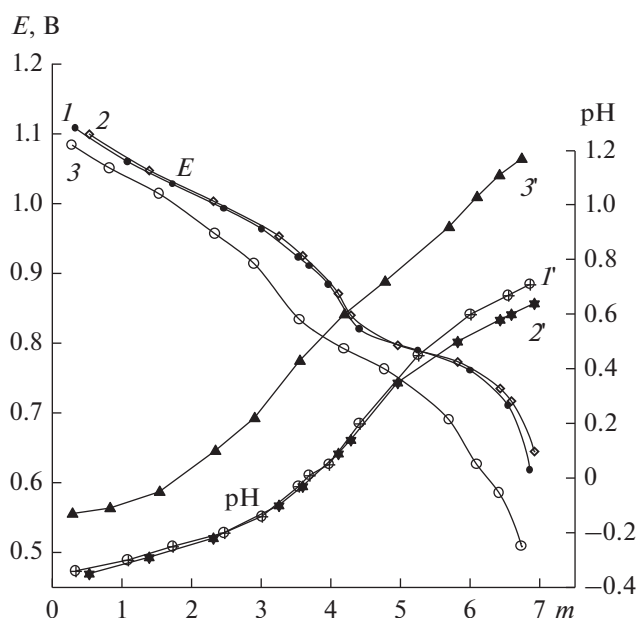


Рис. 7. Зависимости E (кривые 1–3) и pH (кривые 1'–3') от m для 0.25 М растворов катализаторов, содержащих: $\text{H}_{10}\text{P}_3\text{Mo}_{18}\text{V}_7\text{O}_{84}$ (1, 1'), $\text{H}_{11}\text{P}_4\text{Mo}_{18}\text{V}_7\text{O}_{87}$ (2, 2') и $\text{Na}_{1.2}\text{H}_{9.8}\text{P}_4\text{Mo}_{18}\text{V}_7\text{O}_{87}$ (3, 3').

состава $\text{Na}_{1.2}\text{ГПК-7}'$ в сравнении со стандартным раствором ГПК-7 представлены на рис. 7.

Видно, что значения E растворов ГПК-7 и ГПК-7' практически не различаются, в то время как E раствора $\text{Na}_{1.2}\text{ГПК-7}'$ при тех же самых значениях m заметно ниже. Тем не менее, этот вариант катализатора интересен тем, что время кислородной реакции, скорость которой существенно возрастает при снижении кислотности раствора ГПК-х [13], в присутствии $\text{Na}_{1.2}\text{ГПК-7}'$ может быть уменьшено. Катализатор этого состава сохраняет свою активность в бутиленовой реакции не менее 15 циклов [20, 21].

Из проведенных исследований сделан и еще один важный вывод. Он заключается в том, устойчивость палладия в растворах $\text{Pd(II)} + \text{ГПК-7}'$ в ходе многоцикловых испытаний можно обеспечить и без введения фталоцианинового лиганда Pc . Для этого необходимо работать строго в области выше минимально допустимых концентраций V(V) в растворе. В этом случае значение $E_{(\text{ГПК-7}'/\text{H}_m\text{ГПК-7}')}$ будет оставаться выше значения $E_{(\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}_{\text{мет}})}$, что обеспечит быструю передачу электронов с Pd^0 на ГПК-7' и предотвратит его агрегацию в виде фазы $\text{Pd}_{\text{мет}}$. Точные значения редокс-потенциалов этих систем назвать трудно. Однако, по нашей экспериментальной оценке, область устойчивости восстановленного палладия находится в интервале $0 > m > 5.6\text{--}5.7$ для степени восстановления ГПК-7', что ограничивает снизу значение $E_{\text{восст}}$ раствора

ГПК-х, который должен оставаться заведомо > 0.77 В. То есть, если раствор $\text{Pd(II)} + \text{ГПК-7}'$ не будет перевосстанавливаться во время реакции (I), то можно с высокой долей вероятности обеспечить стабильность палладия в гомогенном катализаторе и без стабилизатора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, комплексное исследование влияния продуктов коррозии аппаратуры (катионов переходных металлов) на физико-химические и каталитические свойства, а также на термостойкость гомогенного двухкомпонентного катализатора $\text{Pd(II)} + \text{ГПК-х}$, разработанного для двухстадийного процесса окисления *n*-бутилена в метилэтилкетон кислородом, позволило провести эффективную оптимизацию катализатора МЭК-процесса, в результате которой был создан катализатор $\text{Pd(II)} + \text{ГПК-7}'$. В присутствии этого катализатора скорость образования осадков, вызванных продуктами коррозии аппаратуры из спецсталей, удалось снизить более чем в 300 раз, и именно на нем были проведены опытно-промышленные испытания МЭК-процесса.

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. Kozhevnikov I.V., Matveev K.I. // Appl. Catal. 1983. V. 5. № 2. P. 135.
2. Okuhara T., Mizuno N., Misono M. // Appl. Catal. A: General. 2001. V. 222. № 1. P. 63.
3. Kozhevnikov I.V. Catalysis by Polyoxometalates. Chichester: John Wiley, 2002. 202 p.
4. López X., Carbó J.J., Bo C., Poblet J.M. // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. P. 7537.
5. Zhou Yu, Guo Z., Hou W., Wang Q., Wang J. // Catal. Sci. Technol. 2015. V. 5. P. 4324.
6. Wang S.S., Yang G.Yu. // Chem. Rev. 2015. V. 115. P. 4893.
7. Rodikova Yu.A., Zhizhina E.G., Pai Z.P. // Chem. Select. 2016. V. 1. P. 2113.
8. Duca G. Homogeneous Catalysis with Metal Complexes: Fundamentals and Applications. Springer (Springer Series in Chemical Physics), 2012. 480 p.
9. Alharbi K., Alharbi W., Kozhevnikova E.F., Kozhevnikov I.V. // ACS Catal. 2016. V. 6. P. 2067.

10. Гогин Л.Л., Жижина Е.Г. // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 4. С. 469.
11. Жижина Е.Г., Гогин Л.Л., Родикова Ю.А., Бухтияров В.И. // Кинетика и катализ. 2021. Т. 62. № 2. С. 135.
12. Odyakov V.F., Zhizhina E.G., Rodikova Yu.A., Gogin L.L. // Eur. J. Inorg. Chem. 2015. V. 2015. № 22. P. 3618.
13. Zhizhina E.G., Odyakov V.F. // Int. J. Chem. Kinet. 2014. V. 46. № 9. P. 567.
14. Zhizhina E.G., Odyakov V.F. // Appl. Catal. A: General. 2009. V. 358. № 2. P. 254.
15. Родикова Ю.А., Жижина Е.Г. // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 5. С. 1.
16. Zhizhina E.G., Odyakov V.F. // React. Kinet. Catal. Lett. 2009. V. 98. № 1. P. 51.
17. Жижина Е.Г., Одяков В.Ф. // Катализ в промышленности. 2010. № 2. С. 14.
18. Матвеев К.И., Жижина Е.Г., Одяков В.Ф., Пармон В.Н. // Катализ в промышленности. 2014. № 3. С. 32.
19. Одяков В.Ф., Жижина Е.Г., Матвеев К.И., Пармон В.Н. // Катализ в промышленности. 2015. № 1. С. 19.
20. Патент 2230612 РФ. Б. И. 2004. № 17. С. 389.
21. Патент 2275960 РФ. Б. И. 2006. № 13. С. 334.
22. Одяков В.Ф., Жижина Е.Г., Максимовская Р.И., Матвеев К.И. // Кинетика и катализ. 1995. Т. 36. № 5. С. 795.
23. Zhizhina E.G., Simonova M.V., Odyakov V.F., Matveev K.I. // Appl. Catal. A: General. 2007. V. 319. P. 91.
24. Zhizhina E.G., Odyakov V.F., Matveev K.I. // React. Kinet. Catal. Lett. 2007. V. 91. № 2. P. 325.

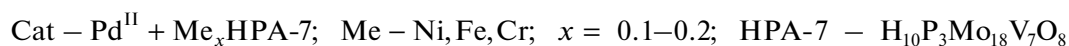
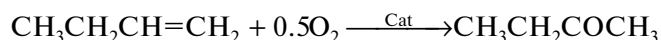
Homogeneous Catalysts for Redox Processes Based on Heteropolyacids Solutions. IV. Tests of the Catalyst for the Synthesis of Methyl Ethyl Ketone in the Presence of Corrosion Products of Equipment (Metal Cations)

E. G. Zhizhina¹ and L. L. Gogin^{1, *}

¹Federal Research Center Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences,
pr. Akad. Lavrentieva, 5, Novosibirsk, 630090 Russia

*e-mail: gogin@catalysis.ru

The effect of corrosion products of equipment (transition metal cations) on the physicochemical and catalytic properties of a homogeneous Pd(II) + HPA-*x* catalyst developed for the two-stage oxidation of *n*-butene to methyl ethyl ketone (MEK) with oxygen is studied. The thermal stability of the catalyst solution based on HPA-*x* (Mo–V–P heteropolyacid with *x* vanadium atoms) in the presence of transition metal cations is estimated. The composition of the two-component catalyst recommended for pilot tests of the MEK process has been optimized.



Keywords: heteropoly acids, homogeneous catalysis, oxidation of butylenes, methyl ethyl ketone