

УДК 546.776'881.4'185-325+542.943

Регенерация катализаторов на основе растворов гетерополикислоты $\text{H}_5\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}$ под давлением кислорода

Е. Г. ЖИЖИНА, М. В. СИМОНОВА, В. Ф. ОДЯКОВ, К. И. МАТВЕЕВ

Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН,
проспект Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090 (Россия)

E-mail: zhizh@catalysis.nsk.su

(Поступила 16.03.04; после доработки 18.05.04)

Аннотация

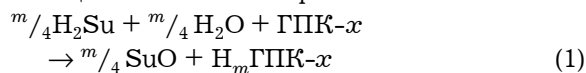
Показана принципиальная возможность использования концентрированных водных растворов гетерополикислоты состава $\text{H}_5\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}$ (ГПК-2) в качестве устойчивых обратимо действующих окислителей. Восстановленную форму ГПК-2 можно окислить кислородом при 353–433 К под давлением до 8 ата, регенерируя ГПК-2. Изучено влияние температуры и давления на глубину и скорость реакции окисления. Восстановленные и окисленные растворы ГПК-2 устойчивы до 463 К.

ВВЕДЕНИЕ

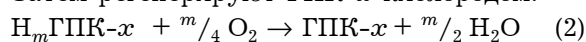
В процессах тонкого органического синтеза для окисления органических соединений очень часто используют такой необратимый окислитель, как CrO_3 [1, 2]. Им окисляют антрацен в антрахинон, 2-метилнафталин в 2-метил-1,4-нафтохинон (витамин K_3), линалоол в цитраль и т. п. При этом CrO_3 восстанавливается до соединений хрома (III), которые относятся к вредным отходам производства. Известны и другие необратимые окислители, такие как KMnO_4 , соединения Co(III) и Ce(IV) и т. п. [1]. Восстановленные формы этих соединений, содержащие Mn(IV) , Co(II) , Ce(III) , приходится отправлять в отходы либо подвергать глубокой переработке.

Вместо необратимых окислителей органических соединений нами предложены Mo-V -фосфорные гетерополикислоты структуры Кеггина [3, 4], являющиеся *обратимо действующими* окислителями (ОДО). Они имеют состав $\text{H}_{3+x}\text{PV}_x\text{Mo}_{12-x}\text{O}_{40}$ = ГПК- x , где x – число атомов ванадия в молекуле ГПК- x ($2 \leq x \leq 6$). Восстановленные формы ГПК- x , имеющие состав $\text{H}_{3+x+m}\text{PV}_m\text{V}_{x-m}\text{Mo}_{12-x}\text{O}_{40}$ = H_m ГПК- x , способны окисляться молекулярным кислородом [5, 6].

Процесс окисления субстратов (H_2Su) в присутствии ГПК- x обычно проводят в две стадии. Сначала окисляют H_2Su , используя ГПК- x в качестве окислителя, восстанавливающегося на m электронов:



Затем регенерируют ГПК- x кислородом:



Одна из наиболее доступных ГПК- x – ГПК-2 ($\text{H}_5\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}$), способ получения которой известен еще с 70-х гг. XX века [7]. В качестве катализатора ГПК-2 применяется, например, в высокотемпературном гетерогенном окислении метакролеина в метакриловую кислоту [8]. В гомогенном катализе водные растворы ГПК-2 до сих пор не использовали, поскольку их регенерация кислородом протекает чрезвычайно медленно [9]. Увеличение скорости регенерации растворов ГПК-2 на несколько порядков позволило бы использовать их в качестве ОДО.

Ранее в качестве ОДО нами были предложены водные растворы высокованадиевых ГПК- x [10–12], которые регенерируются значительно легче, чем ГПК-2 [6]. Однако выше 433 К такие растворы начинают выделять осадки смешанно-валентных гидроксидов V^{V}

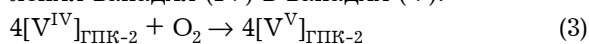
и V^{IV} [13], так как ванадийсодержащие ГП-анионы в этих растворах легко взаимодействуют с H^+ -ионами, отщепляя катион VO_2^+ [14]. Вследствие этого растворы ГПК- x с $x \geq 3$ термически нестабильны. Растворы ГПК-2 более устойчивы к действию H^+ -ионов по сравнению с растворами ГПК-4 [14].

В настоящей работе регенерацию растворов ГПК-2 кислородом удалось резко ускорить, проводя ее при повышенных температурах (до 433 К) под давлением O_2 до 8 ата. Это открыло перспективы использования растворов ГПК-2 в качестве эффективных и устойчивых ОДО различных органических соединений. В этой работе впервые описаны закономерности регенерации растворов ГПК-2.

СОСТАВ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ГПК-2

Восстановленные растворы ГПК-2 (т. е. H_m ГПК-2) представляют собой сложную равновесную систему, в состав которой входят ГП-анионы $H_3PV_2^{IV}Mo_{10}O_{40}^{4-}$ (ГПА-2 $_{m=2}$), $H_2PV^{IV}V^VMo_{10}O_{40}^{4-}$ (ГПА-2 $_{m=1}$) и $HPV_2^VMo_{10}O_{40}^{4-}$ (ГПА-2 $_{m=0}$)^а, а также катионы VO^{2+} и VO_2^+ [15, 16]. Анионы ГПА-2 $_{m=0}$ и ГПА-2 $_{m=2}$ в таких растворах диспропорционируют с образованием набора ГП-анионов ГПА- x_m с другими значениями x , например [17]: ГПА-2 $_{m=0}$ ($x = 2$) \leftrightarrow ГПА-3 $_{m=0}$ + ГПА-1 $_{m=0}$. Кроме того, полувосстановленные анионы ГПА-2 $_{m=1}$ диспропорционируют с образованием ГПА-2 $_{m=0}$ и ГПА-2 $_{m=2}$ [15]. При восстановлении и диспропорционировании ГП-анионов структура Кеггина сохраняется [18].

Сложный состав восстановленных растворов H_m ГПК-2 характеризуют средней степенью их восстановления $m^* = [V^{IV}]/[H_m\text{ГПА-2}]$, где $[V^{IV}]$ – общая концентрация ванадия (IV), $[H_m\text{ГПА-2}]$ – общая концентрация ГП-анионов в растворе H_m ГПА-2. Для всех растворов H_m ГПК-2 $0 \leq m^* \leq 2$. Величина m^* уменьшается в ходе реакции (2) за счет частичного окисления ванадия (IV) в ванадий (V):



Такое окисление ванадия (IV) происходит только в составе ГП-анионов, поскольку катион VO^{2+} в кислой среде кислородом не окисляется [19].

^аПервый из этих ГП-анионов восстановлен полностью, второй наполовину, третий не восстановлен.

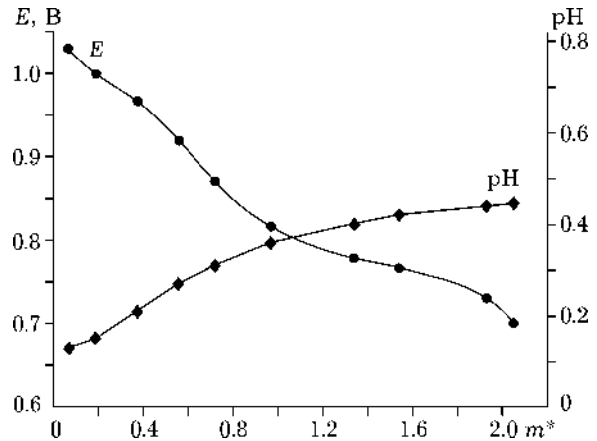


Рис. 1. Зависимости редокс-потенциала E и pH раствора 0.2 М H_m ГПК-2 от его степени восстановления m^* .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Водные растворы ГПК-2 с концентрацией 0.1–0.4 М получали из V_2O_5 , MoO_3 и H_3PO_4 по методике [20]. Перед опытами их восстанавливали водным раствором 10 М $N_2H_4 \cdot H_2O$ до H_m ГПК-2 [21]. Значение m^* раствора H_m ГПК-2 до и после его окисления кислородом находили по калибровочной кривой $E = f(m^*)$ [22], где E – редокс-потенциал раствора H_m ГПК-2 (рис. 1). В большей части опытов исходное значение m^*_B составляло 1.84 ($E_B = 0.740$ В), а конечное значение m^*_K варьировало от 1.8 до 0.3.

Реакцию (2) исследовали в термостатированном автоклаве из нержавеющей стали вместимостью 150 мл [14]. В автоклав помещали стеклянный стаканчик с 20 мл исследуемого раствора H_m ГПК-2 и магнитным стержнем для перемешивания раствора на магнитной мешалке. После термостатирования в автоклав подавали O_2 . Давление ($p_{O_2} + p_{H_2O}$)^б измеряли образцовым манометром с точностью ± 0.05 ата. Реакцию (2) вели заданное время (2–30 мин), после чего прекращали перемешивание и нагрев, быстро сбрасывали давление O_2 через обратный холодильник и вскрывали автоклав. Исследуемый раствор охлаждали до комнатной температуры и проверяли его объем (20 мл).

Величины E_B и E_K (исходную и конечную) растворов H_m ГПК-2 измеряли при комнатной температуре, используя иономер И-130 с

^б p_{H_2O} – давление паров воды над водным раствором H_m ГПК-2, зависящее от температуры.

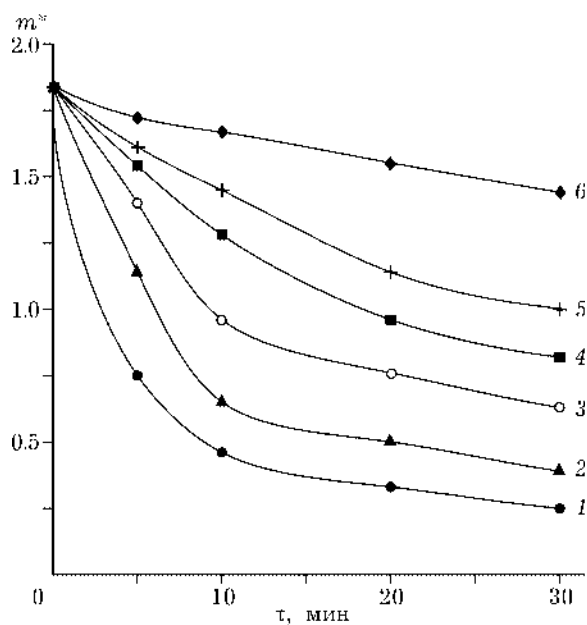


Рис. 2. Зависимости m^* от времени окисления τ раствора 0.2 М $\text{H}_m\text{ГПК-2}$ кислородом при разных температурах, К: 433 (1), 413 (2), 393 (3), 384 (4), 373 (5), 353 (6). При всех температурах $p_{\text{O}_2} = 4.0$ атм ($p_{\text{O}_2} = p_{\text{общ}} - p_{\text{H}_2\text{O}}$), $m_b^* = 1.84$.

платиновым электродом ЭПВ и насыщенным хлоридсеребряным электродом сравнения ЭСЛ-1МЗ. Постоянное значение E устанавливалось за 2–3 мин с точностью ± 0.001 В.

Каждый опыт с раствором $\text{H}_m\text{ГПК-2}$ проводили 3–4 раза, чтобы найти среднее значение E_k и m_k^* . По совокупности опытов, проведенных при различных временах τ (от 2 до 30 мин), строили кривые $m^* = f(\tau)$ для каждого значения температуры и давления O_2 (рис. 2). Скорость реакции (3) вычисляли как скорость поглощения O_2 раствором $\text{H}_m\text{ГПК-2}$ для участка кривой $m^* = f(\tau)$ от m_τ^* до $m_{\tau+\Delta\tau}^*$:

$$W_2 = (\Delta m / 4) \frac{[\text{H}_m\text{ГПК-2}]}{\Delta\tau} \quad (4)$$

Здесь $\Delta\tau$ – изменение времени окисления, мин; $\Delta m^* = m_\tau^* - m_{\tau+\Delta\tau}^*$ – изменение m^* за время $\Delta\tau$; W_2 – скорость реакции, моль $\text{O}_2/(\text{л} \cdot \text{мин})$; $[\text{H}_m\text{ГПК-2}]$ выражена в моль/л; 4 – стехиометрический коэффициент реакции (3).

Для выбранных значений m^* скорости реакции определялись по тангенсу угла наклона ($\Delta m^*/\Delta\tau$) кривых $m^* = f(\tau)$; полученные значения умножались на $[\text{H}_m\text{ГПК-2}]/4$ согласно формуле (4).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимости степени восстановления m^* растворов $\text{H}_m\text{ГПК-2}$ от времени их окисления кислородом τ при различных температурах T представлены на рис. 2. С повышением температуры при одном и том же значении τ величина m^* сильно снижается, что свидетельствует о более полной регенерации ГПК-2. Ниже приведены данные о влиянии температуры окисления раствора 0.2 М $\text{H}_m\text{ГПК-2}$ кислородом на конечную степень восстановления m_k^* при $p_{\text{O}_2} = 4$ атм (405 кПа), $m_b^* = 1.84$ и $\tau = 30$ мин:

T , К	m_k^*
353	1.44
373	1.00
383	0.82
393	0.63
413	0.39
433	0.25

При низких температурах (353–373 К) скорость реакции W_2 практически постоянна во времени. При более высоких температурах (413–433 К) значения W_2 в первые 5–8 мин велики, а затем они уменьшаются.

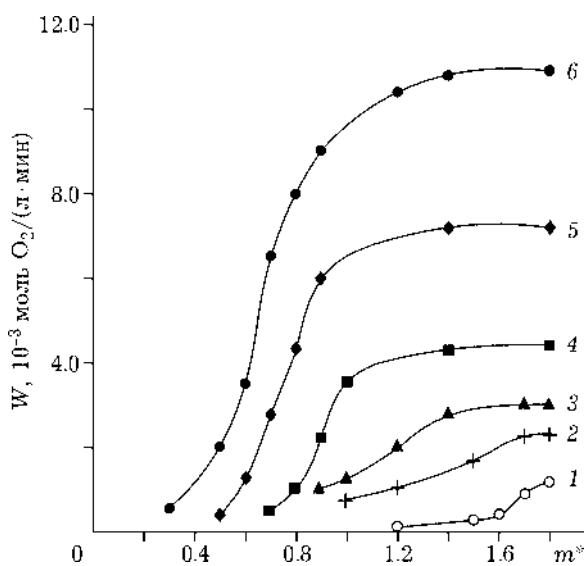


Рис. 3. Зависимости скорости окисления раствора 0.2 М $\text{H}_m\text{ГПК-2}$ кислородом от величины m^* для разных температур, К: 353 (1), 373 (2), 383 (3), 393 (4), 413 (5), 433 (6). $m_b^* = 1.84$, $p_{\text{O}_2} = 4.0$ атм.

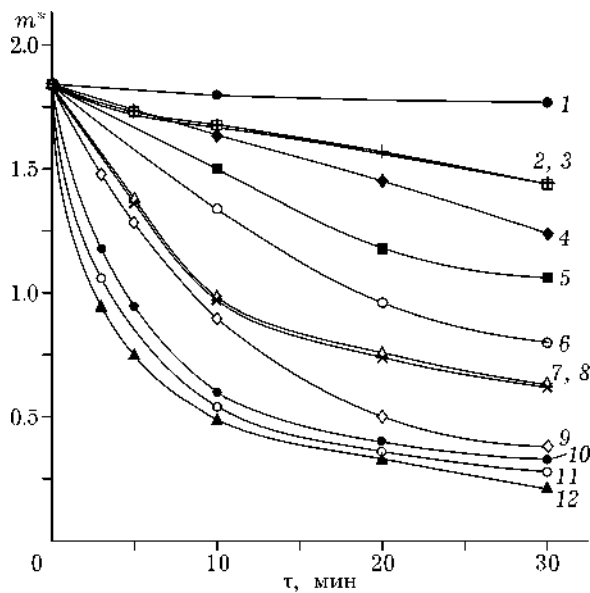


Рис. 4. Зависимости m^* от времени окисления раствора 0.2 М H_m ГПК-2 кислородом при разных парциальных давлениях O_2 для постоянных температур ($m_b^* = 1.84$). $T = 353$ К: 1 – 1.0, 2 – 4.0, 3 – 8.0; $T = 393$ К: 4 – 0.5, 5 – 1.0, 6 – 2.0, 7 – 4.0, 8 – 8.0; $T = 433$ К: 9 – 0.5, 10 – 1.0, 11 – 2.0, 12 – 4.0.

Кривые зависимости $W_2 = f(m^*)$ при различных значениях T представлены на рис. 3. С повышением T от 353 до 433 К величина W_2 сильно возрастает для всех значений m^* . При этом при 433 К скорость реакции W_2 падает в ходе опыта более чем на порядок (кривая 6), однако при 393–413 К это уменьшение не столь значительно (кривые 4–5). При $T < 373$ К значения W_2 очень малы, т. е. ГПК-2 регенерируется слишком медленно.

Кривые зависимости $m^* = f(\tau)$ для различных значений p_{O_2} приведены на рис. 4. При 353 и 393 К скорость реакции возрастает с увеличением p_{O_2} от 1.0 до 4.0 атм, но при $p_{O_2} > 4.0$ атм ее рост прекращается. При температуре 433 К величина W_2 перестает возрастать, начиная с $p_{O_2} = 1.0$ атм (ср. кривые 9 и 10–12).

На рис. 5 представлены кривые температурной зависимости $\lg W_2 = f(T^{-1})$ для разных значений m^* . В этих опытах p_{O_2} выбрано равным 4.0 атм, поскольку при $p_{O_2} > 4.0$ атм скорость реакции перестает зависеть от p_{O_2} при всех исследованных температурах. Показано, что при $m^* > 1.7$ –1.8 зависимости $\lg W_2 = f(T^{-1})$ ли-

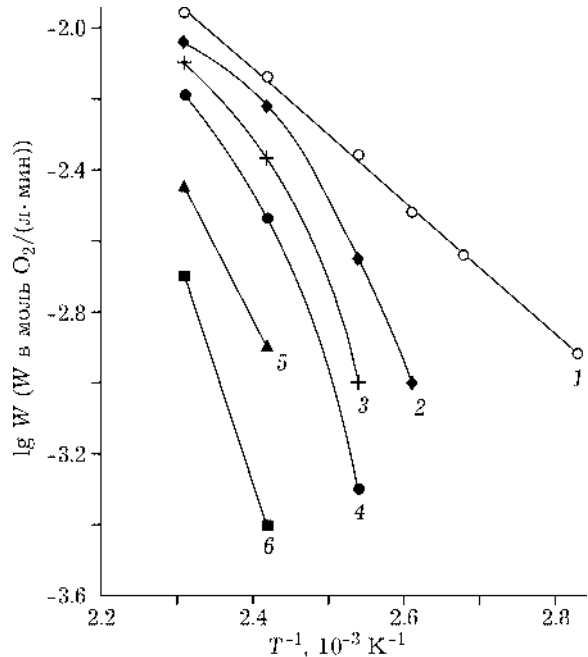


Рис. 5. Зависимости логарифма скорости окисления раствора 0.2 М H_m ГПК-2 кислородом от обратной абсолютной температуры при разных значениях m^* : 1.7–1.8 (1), 0.9 (2), 0.8 (3), 0.7 (4), 0.6 (5), 0.5 (6). $m_b^* = 1.84$, $p_{O_2} = 4.0$ атм.

нейны, наблюдаемая энергия активации $E_a^{\text{набл}}$ постоянна и равна 36 кДж/моль. При снижении m^* величина $E_a^{\text{набл}}$ возрастает и становится переменной. Так, в случае $m^* = 0.9$ она составляет 36 кДж/моль при $413 \leq T \leq 433$ К и возрастает до 96 кДж/моль при $383 \leq T \leq 393$ К. При дальнейшем снижении m^* значение $E_a^{\text{набл}}$ быстро увеличивается при любых температурах. Например, при $m^* = 0.5$ оно равно 132 кДж/моль в интервале 413–433 К.

Специальными опытами показано, что при повышении температуры до 463 К концентрированные (0.2–0.4 М) растворы ГПК-2 остаются гомогенными, как в восстановленном, так и в окисленном состоянии. Таким образом, растворы ГПК-2 отличаются от растворов высокованадиевых ГПК-х высокой термической устойчивостью.

Представляет интерес зависимость $m^* = f(\tau)$, исследованная при $T = 433$ К и $p_{O_2} = 4$ атм при различных концентрациях H_m ГПК-2 (рис. 6). С увеличением $[H_m\text{ГПК-2}]$ величина m_k^* возрастает. Например, при $\tau = 30$ мин для $[H_m\text{ГПК-2}] = 0.1$ М $m_k^* = 0.16$, для $[H_m\text{ГПК-2}] = 0.2$ М $m_k^* = 0.21$; для 0.3 М

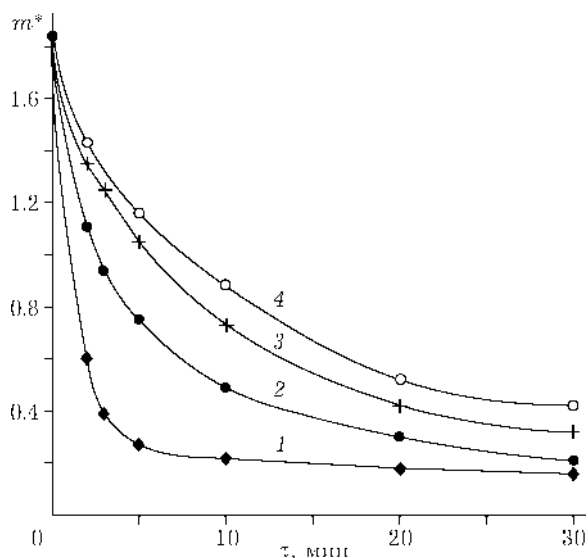


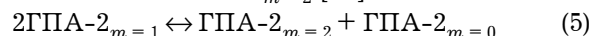
Рис. 6. Зависимости величины m^* от времени реакции (2) при разных концентрациях раствора H_m ГПК-2, М: 1 - 0.1, 2 - 0.2, 3 - 0.3, 4 - 0.4. $T = 433$ К, $m_b^* = 1.84$; $p_{O_2} = 4.0$ атм.

= 0.32 и для 0.4 М = 0.42. С повышением концентрации H_m ГПК-2 начальные величины $\Delta m^*/\Delta t$ снижаются.

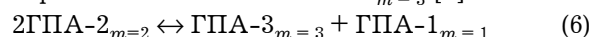
Ранние работы [23, 24], посвященные исследованию окисления H_m ГПК- x кислородом, были выполнены в модельных условиях ($[H_m$ ГПК- $x]$ от 0.035 до 0.1 М, буферные растворы с $pH \sim 3$, $T < 307$ К). Показано, что механизм окисления анионов ГПА- x_m

() сложен и включает образование промежуточных активных комплексов (ПАК) $[GPA-x_m \cdot O_2]$, в которых анион ГПА- x_m содержит не менее трех атомов ванадия (IV). Поскольку в растворах H_m ГПК-2 значения m^* всегда < 2 , образование анионов ГПА- $x_{m \geq 3}$ весьма проблематично. Например, для образования анионов ГПА- $x_{m=3}$ необходимы две последовательные реакции диспропорционирования:

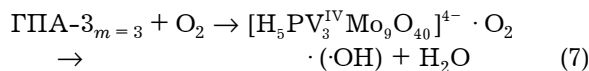
1) диспропорционирование аниона ГПА- $2_{m=1}$ по ванадию (IV) и (V) с образованием аниона ГПА- $2_{m=2}$ [23]:



2) последующее диспропорционирование аниона ГПА- $2_{m=2}$ по ванадию и молибдену с образованием аниона ГПА- $3_{m=3}$ [6]:



Образование и распад ПАК состава $[GPA-3_{m=3} \cdot O_2]$ с восстановлением координированной молекулы O_2 происходит по схеме [23]



Мы полагаем, что вторая стадия (реакция (6)) смещена влево даже при высоких значениях m^* , так как она эндотермичная. Поэтому образование активного к кислороду аниона ГПА- $3_{m=3}$ на этой стадии происходит лишь в малой степени и реакция (6) лимитирует реакцию (2) во всем интервале значений m^* .

Проведение реакции (2) при высоких температурах (~ 413 – 433 К) позволяет преодолеть эндотермический барьер (см. значения $m^*(T)$ на с. 47) и резко увеличить W_2 при любых значениях m^* . Отсюда следует, что достаточно высокую концентрацию ПАК $[GPA-3_{m=3} \cdot O_2]$, внутри которого происходит окисление ванадия (IV) в ванадий (V), можно обеспечить только при высоких температурах и давлениях O_2 .

При снижении m^* в ходе реакции (2) концентрация ПАК уменьшается за счет сдвига влево не только равновесия (6), но и эндотермического равновесия (5). При этом эндотермический эффект суммарной реакции (2) возрастает, что экспериментально показано нами в [21].

Стадии (5) и (6) имеют свои (пока неизвестные) величины энтальпии $-\Delta H_{4r}$ и $-\Delta H_{5r}$. Положения равновесия этих стадий зависят от значения m^* и температуры реакции (2). При снижении m^* суммарный вклад энтальпий эндотермических стадий (5) и (6) в энтальпию реакции (2) постоянно возрастает. Наблюдаемая энергия активации реакции (2) увеличивается по сравнению с истинной энергией активации распада ПАК по схеме (7) на величину суммы вклада энтальпий стадий (5) и (6). Рост происходит в основном за счет возрастания вклада стадии (5), так как равновесие именно этой стадии будет смещаться в большей степени.

Представляется важным сравнить между собой скорости реакции при различных концентрациях H_m ГПК-2. Однако корректно провести такое сравнение трудно, поскольку с увеличением концентрации растворов H_m ГПК-2 сильно возрастает и концентрация H^+ -ионов, тормозящих регенерацию ГПК-2 кислородом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые показана принципиальная возможность глубокого окисления растворов H_m ГПК-2 под давлением кислорода до 8 атм при повышенных температурах (~413–433 К) с регенерацией ГПК-2. Полученные результаты позволяют рекомендовать растворы ГПК-2 в качестве *обратимо действующих окислителей* вместо таких необратимых окислителей, как CrO_3 или $KMnO_4$. Высокая стабильность концентрированных растворов ГПК-2 является надежной гарантией того, что на их основе удастся создать новые экологичные технологии каталитического окисления разнообразных субстратов кислородом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Organic Syntheses by Oxidation with Metal Complexes, in W. D. Mijs and G. R. H. I. De Longe (Eds.), Plenum Press, New York, 1986, pp. 94–96.
- 2 M. Hudlicky, Oxidation in Organic Chemistry, ACS Monograph 186, Washington, ACS, 1990, p. 94.
- 3 К. И. Матвеев, Новые окислительно-восстановительные каталитические реакции в присутствии гетерополикислот, Материалы Всесоюз. совещ. «Исследование свойств и применение гетерополикислот в катализе», изд. ИК СО АН СССР, Новосибирск, 1978, с. 3.
- 4 И. В. Кожевников, К. И. Матвеев, *Успехи химии*, 51 (1982) 1879.
- 5 Е. Г. Жижина, В. Ф. Одяков, К. И. Матвеев, VI Российская конф. «Механизмы каталитических реакций»: Тез. докл., т. 2, Новосибирск, 2002, с. 135.
- 6 E. G. Zhizhina, V. F. Odyakov, M. V. Simonova, K. I. Matveev, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 78 (2003) 373.
- 7 Пат. 4146574 США, 1979.
- 8 M. Misono, N. Nojiri, *Appl. Catalysis*, 64 (1990) 1.
- 9 D. C. Duncan, C. L. Hill, *J. Amer. Chem. Soc.*, 119 (1997) 243.
- 10 Пат. 2162837 РФ, 2001.
- 11 Пат. 2165406 РФ, 2001.
- 12 E. G. Zhizhina, M. V. Simonova, V. F. Odyakov, K. I. Matveev, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 80 (2003) 171.
- 13 P. Souchay, F. Chauveau, P. Courtin, *Bull. Soc. Chim. France*, 6 (1968) 2384.
- 14 Е. Г. Жижина, М. В. Симонова, В. Ф. Одяков, К. И. Матвеев, *Химия в интересах устойчивого развития*, 12, 6 (2004) 683.
- 15 В. Ф. Одяков, Е. Г. Жижина, К. И. Матвеев, *Журн. неорганической химии*, 45 (2000) 1379.
- 16 A. Selling, L. Andersson, J. H. Grate, L. Pettersson, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 3 (2002) 743.
- 17 Р. И. Максимовская, М. А. Федотов, В. М. Мастихин и др., *Докл. АН СССР*, 240 (1978) 117.
- 18 М. Т. Поп, Гетерополи- и изополиметаллаты, Наука, Новосибирск, 1990, с. 143.
- 19 H. T. S. Britton, *J. Chem. Soc.*, 11 (1934) 1842.
- 20 В. Ф. Одяков, Е. Г. Жижина, Р. И. Максимовская, К. И. Матвеев, *Кинетика и катализ*, 36 (1995) 795.
- 21 E. G. Zhizhina, V. F. Odyakov, K. I. Matveev, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 6 (1999) 1009.
- 22 Е. Г. Жижина, В. Ф. Одяков, К. И. Матвеев, *Журн. прикл. химии*, 73 (2000) 777.
- 23 И. В. Кожевников, Ю. В. Буров, К. И. Матвеев, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 11 (1981) 2428.
- 24 И. В. Кожевников, Там же, 4 (1983) 721.