

СОДЕРЖАНИЕ

Том 62, номер 2, 2021

Обзор

Катализаторы на основе высокованадиевых растворов молибдованадофосфорных гетерополикислот: достижения, проблемы, перспективы

Е. Г. Жижина, Л. Л. Гогин, Ю. А. Родикова, В. И. Бухтияров

135

Определяющая роль законов цепных реакций в процессах горения, взрыва и детонации газов

В. В. Азатян

175

Гетерогенная реакция диметилсульфида с оксидом йода в области температур 291–365 К

И. К. Ларин, Т. И. Белякова, Н. А. Мессинева, А. И. Спасский, Е. М. Трофимова

187

Взаимодействие глутатиона с ресвератролом в присутствии пероксида водорода. Кинетическая модель

К. М. Зинатуллина, О. Т. Касаикина, Н. П. Храмеева, М. И. Индейкина, А. С. Кононихин

198

Влияние структурных и текстурных особенностей гидрофосфата циркония, промотированного оловом, на фотокаталитическую активность

М. Kassem, H. Harmalani

208

Высокая каталитическая активность цеолита на основе летучей золы и морской воды для алкилирования фенола

S. Gjyli, A. Korpa

214

Повышенная активность нового катализатора $V_2O_5/HZSM-5$ в гидроксировании бензола

C. Li, G. Li, P. Dong, H. Li, W. Meng, D. Zhang

224

Углеродные нанотрубки, допированные азотом, как эффективные носители гетерогенных катализаторов селективного окисления алкенов

А. Н. Субоч, В. Ю. Евтушок, Л. С. Кибис, О. А. Холдеева, О. Ю. Подъячева

233

Причины антибатной зависимости частоты оборотов гидрирования ненасыщенных соединений от концентрации палладиевого катализатора

Н. И. Скрипов, Л. Б. Белых, Т. П. Стеренчук, А. С. Левченко, Ф. К. Шмидт

245

Исследование стадии активации алкена в условиях “безлигандного” катализа реакции Мицороки–Хека с нереакционноспособными арилхлоридами

А. А. Курохтина, Е. В. Ларина, Е. В. Видяева, Н. А. Лагода, А. Ф. Шмидт

254

Свойства многокомпонентного катализатора $MoVSbNbCeO_x/SiO_2$ в реакции окислительного дегидрирования этана в этилен

Г. А. Зенковец, А. А. Шутилов, В. М. Бондарева, Л. С. Довлитова, В. И. Соболев, А. С. Марчук, С. В. Цыбуля, И. П. Просвирина

263

УДК 544.478+546-328

КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОВАНАДИЕВЫХ РАСТВОРОВ МОЛИБДОВАНАДОФОСФОРНЫХ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТ: ДОСТИЖЕНИЯ, ПРОБЛЕМЫ, ПЕРСПЕКТИВЫ

© 2021 г. Е. Г. Жижина^а, Л. Л. Гогин^{а, *}, Ю. А. Родикова^а, В. И. Бухтияров^а^а ФГБУН ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: gogin@catalysis.ru

Поступила в редакцию 16.11.2020 г.

После доработки 04.12.2020 г.

Принята к публикации 04.12.2020 г.

Ретроспективный обзор, основанный на работах авторов, посвящен рассмотрению гомогенных каталитических систем на основе водных растворов Мо–V–P-гетерополикислот (ГПК-х, х – число атомов ванадия), впервые предложенных в Институте катализа СО РАН для осуществления окислительных реакций. Рассмотрены свойства и методы синтеза растворов ГПК-х, наиболее перспективные процессы, протекающие в их присутствии, а также проблемы, возникающие при использовании растворов ГПК-х, и пути их устранения. Показаны перспективы создания промышленных процессов на основе модифицированных высокованадиевых растворов ГПК-х некеггиновских составов.

Ключевые слова: гетерополикислоты, гомогенный катализ, окисление, диеновый синтез, регенерация

DOI: 10.31857/S045388112102012X

СОДЕРЖАНИЕ

Введение

1. Окисление субстратов в растворах Мо–V–P-ГПК-х
2. Состав растворов ГПК-х
3. Получение растворов ГПК-х

Сокращения и обозначения: ГПС – гетерополисоединение; ГПК – гетерополикислота; ГПК-х – Мо–V–P-гетерополикислота с х атомами ванадия; ГПА – гетерополианион; Su – субстрат; *m* – степень восстановления раствора ГПК-х; η – вязкость; ρ – плотность; χ – удельная электропроводность; НВЭ – нормальный водородный электрод; *E* – редокс-потенциал; *S* – селективность; ОР – органический растворитель; $\Delta_r H$ – энтальпия реакции; $\Delta_f H$ – энтальпия образования; МЭК – метилэтилкетон; ЯМР – ядерно-магнитный резонанс; ЭПР – электронный парамагнитный резонанс; КРС – спектроскопия комбинационного рассеяния света; МД – менадион, 2-метил-1,4-нафтохинон; ТМФ – триметилфенол; ТМХ – триметил-1,4-бензохинон; ДАФ – диалкилфенол; ДАБХ – диалкил-1,4-бензохинон; ДМХ – 2,6-диметил-1,4-бензохинон; ДТХ – ди-*трет*-бутил-1,4-бензохинон; АХ – 9,10-антрахинон; НХ – 1,4-нафтохинон; ДФФ – 2,5-диформилфуран; ГХ – гидрохинон; БХ – 1,4-бензохинон; ГГ – гидразин-гидрат; ДФФ – 2,5-диформилфуран; 5-ГМФ – 5-гидроксиметилфурфурол; НОАс – уксусная кислота; ЛК – леволиновая кислота; МК – муравьиная кислота; МИБК – метилизобутилкетон; ТГА – 1,4,4а,9а-тетрагидро-9,10-антрахинон; ДГА – 1,4-дигидро-9,10-антрахинон; ТМАХ – 2,3,6,7-тетраметилантрахинон; ДМБ – 2,3-диметилбутадиев; ТГНХ – замещенный тетрагидро-1,4-нафтохинон; ДГНХ – замещенный дигидро-1,4-нафтохинон.

4. Свойства растворов ГПК-х

4.1. Кислотные свойства растворов

4.2. Окислительные свойства растворов ГПК-х

4.2.1. Редокс-потенциалы водных растворов ГПК-х

4.2.2. Термодинамика восстановления и окисления ГПК-х в водных растворах

4.3. Физико-химические свойства растворов ГПК-х

4.3.1. Плотность и вязкость растворов ГПК-х

4.3.2. Электропроводность растворов ГПК-х

4.3.3. Термостойкость растворов ГПК-х

4.3.4. Коррозионная активность растворов ГПК-х

5. Каталитические процессы в присутствии растворов ГПК-х

5.1. Низкотемпературное окисление СО в СО₂ в присутствии гомогенного двухкомпонентного катализатора Pd(II) + ГПК-х. Гетерогенный вариант системы

5.2. Окисление низших олефинов (C₂–C₄) в карбонильные соединения в присутствии гомогенной двухкомпонентной каталитической системы Pd(II) + ГПК-х. МЭК-процесс

5.3. Окисление алкилфенолов бензольного и нафталинового рядов в соответствующие пара-хиноны в присутствии растворов ГПК-х (однокомпонентные каталитические системы)

5.3.1. Окисление 2-метилнафтола-1 в 2-метил-1,4-нафтохинон (витамин K_3). Разработка промышленной технологии “Викасиб” синтеза витаминов группы К

5.3.2. Окисление 2,3,6-триметилфенола в 2,3,5-триметил-1,4-бензохинон — ключевой полупродукт синтеза витамина Е

5.3.3. Окисление диалкилфенолов в соответствующие пара-бензохиноны

5.4. Каталитическое окисление 5-гидроксиметилфурфурола в 2,5-диформилфуран в присутствии ГПК-х

5.5. Диеновый синтез. *One-pot* процессы

6. Регенерация растворов ГПК-х кислородом
Заключение

ВВЕДЕНИЕ

Катализ полиоксометаллатами (гетерополисоединениями, ГПС) — интенсивно развивающееся направление в современной науке о катализе. Исследования в этой области ведутся уже около 50 лет. О высоком интересе к указанному классу катализаторов свидетельствует большое число научных работ по катализу ГПС, рассмотренных в многочисленных обзорах [1–15]. Накопленные за эти годы данные позволили существенно продвинуться в понимании механизма каталитического действия ГПС на молекулярном уровне и приступить к реализации промышленных процессов с их участием.

Впервые использовать ГПС — гетерополикислоты (ГПК) и их соли — в составе катализаторов предложил К.И. Матвеев (Институт катализа СО РАН, ИК СО РАН, г. Новосибирск), разработавший с сотрудниками двухкомпонентный гомогенный катализатор $Pd + ГПК$ для окисления этилена в ацетальдегид кислородом [16], в котором ГПК играла роль *обратимо действующего окислителя*. Отсутствие Cl^- -ионов было главным преимуществом нового катализатора по сравнению с “хлоридным” катализатором $PdCl_2 + CuCl_2$, используемым в промышленном Вакер-процессе [17]. Именно работами Матвеева было положено начало развитию нового направления катализа — *катализа ГПС*. Всесторонние исследования ГПС с целью их применения в катализе, начатые в ИК СО РАН, вызвали неподдельный интерес и очень быстро распространились по всему миру. Уникальность свойств ГПС и многообразие составов позволили с успехом использовать их в кислотном и окислительном катализе, в качестве однокомпонентных катализаторов или в составе многокомпонентных, в гомогенном или гетерогенном варианте. Мировым лидером в коммерциализации каталитических процессов на основе ГПС стала Япония [4, 5, 7, 9, 10].

Большое число опубликованных научных работ и внедренных крупнотоннажных каталитических процессов органического синтеза показывают, что в первую очередь ГПС применяются как *кислотные* (гомогенные или гетерогенные) катализаторы [9, 10, 18]. Что касается промышленных процессов *окисления*, которых значительно меньше, то в их ряду можно отметить, в частности, парофазное окисление метакролеина в метакриловую кислоту на гетерогенном катализаторе $Mo-V-P$ -ГПК (процесс реализован в 1982 г.) [4] и окисление этилена в уксусную кислоту на гетерогенном катализаторе $Pd + SiW_{12}$ (1997 г.) [19]. Несмотря на быстрый рост внедрения каталитических процессов с участием ГПС в последние десятилетия, промышленные гомогенно-каталитические процессы окисления в присутствии ГПС до сих пор не реализованы. Именно поэтому в настоящем обзоре мы сконцентрировались в основном на *гомогенном окислительном катализе* с участием растворов $Mo-V-P$ -ГПК-х (x — число атомов ванадия в составе ГПК). Здесь рассмотрены свойства этих растворов и способы их синтеза, окислительные процессы в присутствии ГПК-х, а также возникающие при их реализации проблемы и возможные пути устранения этих препятствий.

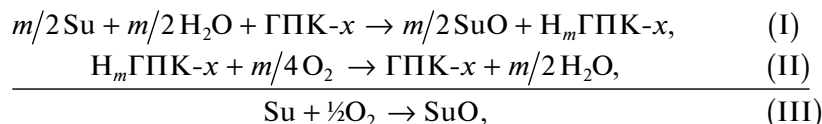
Следует отметить, что использование ГПК и их солей очень перспективно в качестве катализаторов процессов тонкого органического синтеза, включая асимметрический синтез. Благодаря высокой цене продуктов выигрыш в селективности за счет введения более эффективного катализатора (каким часто оказывается ГПК) может многократно перекрывать затраты на сам катализатор. Поэтому в последнее время выполнено много работ по применению ГПС в синтезе антиоксидантов, лекарственных препаратов, витаминов, биологически активных веществ [4, 9, 10, 20–22]. Кроме того, важным направлением катализа является использование бифункциональных свойств растворов ГПК-х, способных одновременно осуществлять кислотные и окислительные превращения органических молекул в жидкой фазе.

Несмотря на то, что изучением свойств ГПС занимаются сейчас во всем мире, и за последние годы создано немало новых каталитических процессов на их основе, ИК СО РАН продолжает оставаться одним из лидеров фундаментальных исследований свойств этих соединений и механизмов каталитических процессов с их участием. Настоящая работа, посвященная поиску перспективных каталитических реакций окисления с участием растворов $Mo-V-P$ -ГПК-х и изучению их механизмов, нацелена на то, чтобы высокоэффективные гомогенные каталитические процессы окисления с участием ГПК-х были в ближайшей перспективе реализованы в промышленности.

1. ОКИСЛЕНИЕ СУБСТРАТОВ В РАСТВОРАХ ГПК-х

ГПК — это свободная протонная форма гетерополианиона (ГПА), в нашем случае ГПА-х. Водные растворы ГПК-х являются сильными брэнстедовскими кислотами. В то же время, за счет присутствия V(V) в их составе они могут быть довольно сильными окислителями [1, 2, 23]. В окислительном катализе часто используют растворы ГПК-х структуры Кеггина с общей формулой

$H_x + {}_3PMo_{12-x}V_xO_{40}$. Эти растворы обладают исключительно важным для катализа свойством — *обратимой окисляемостью*. Оно заключается в том, что восстановленные формы ГПК-х способны окисляться молекулярным кислородом, поэтому в их присутствии можно в 2 стадии (методом нестационарного катализа) осуществить каталитическое окисление кислородом различных органических субстратов (Su). Например, окисление Su кислородом по реакции (III) можно представить суммой реакций (I) и (II):



где $H_m ГПК-х$ ($H_{3+x+m}PV_m^{IV}V_{x-m}^{V}Mo_{12-x}O_{40}$) — восстановленная форма ГПК-х; m — степень восстановления раствора ГПК-х, которая может быть вычислена по формуле: $m = [V(IV)]_2/[ГПК-х]$. Значение m может изменяться в интервале от 0 до x ($0 \leq m \leq x$).

В таких процессах ГПК-х, являясь обратимо действующим окислителем, играет роль катализатора суммарной реакции (III). Важно отметить, что редокс-превращения в растворах ГПК-х претерпевают только атомы ванадия: $V(V) \rightarrow V(IV) \rightarrow V(V)$. Стадии (I) и (II) каталитической реакции (III) часто проводят раздельно в разных условиях. При этом удается достичь максимальной селективности в целевой реакции (I) и к тому же предотвратить взаимодействие Su с O_2 в тех случаях, когда возможно образование взрывоопасных смесей или O_2 инициирует побочные реакции. Стадия (II) регенерации катализатора кислородом — *общая стадия* всех окислительных процессов с участием ГПК-х. Эта стадия, как правило, ключевая, поскольку именно возможность быстрой регенерации растворов ГПК-х определяет технологичность окислительных процессов (III) с их участием.

Растворы ГПК-х, являющиеся многоэлектронными окислителями [10, 24, 25], весьма перспективны в качестве катализаторов окисления субстратов разных классов. Тем не менее, создать промышленные окислительные процессы с их участием оказалось довольно трудно. Главные причины — неполная регенерация катализаторов кислородом по реакции (II) и недостаточная гидролитическая устойчивость растворов ГПК-х. Для применения новых катализаторов окисления в промышленности необходимо было решить вышеуказанные проблемы. В этой связи весьма актуальными стали исследования каталитических и физико-химических свойств раство-

ров ГПК-х в процессах окисления различных органических субстратов на основе данных о составе этих растворов и исследования механизмов отдельных стадий каталитических превращений.

2. СОСТАВ РАСТВОРОВ ГПК-х

Следует отметить, что смешанные $Mo-V-P$ -ГПК-х состава $H_{3+x}PMo_{12-x}V_xO_{40}$, на которых будет сосредоточено наше внимание, образуются при замещении части ионов $Mo(VI)$ на $V(V)$ в кеггиновской структуре гетерополианиона $PMo_{12}O_{40}^{3-}$ (рис. 1).

Такие соединения исследовали разные группы ученых [24, 26–33], однако большая часть основополагающих работ была выполнена в ИК СО РАН с использованием методов ЯМР, ЭПР, рентгеноструктурного анализа и колебательной спектроскопии [34–47]. Этому способствовало то, что в 70-е годы XX века именно в ИК СО РАН начало интенсивно развиваться направление катализа ГПС.

Особенности строения ГПК-х при изменении числа ионов V(V) в их составе детально изучались в работах [24, 30, 31, 39–41]. Для всех ГПК-х, независимо от значения x , характерна структура Кеггина, в которой ионы ванадия распределены статистически. Ионы V (Mo) расположены в центре искаженных октаэдров MO_6 с наиболее коротким расстоянием до концевой атома кислорода и наиболее длинным расстоянием до атома $O_{\text{транс}}$, обшего для трех M-октаэдров и одного P-тетраэдра.

Характер анион-катионного взаимодействия в ГПА-х закономерно изменяется с увеличением x . При замещении двух и трех ионов $Mo(VI)$ на $V(V)$ рост отрицательного заряда гетерополианиона (ГПА) может быть скомпенсирован увеличением числа протонов. При $x > 3$ кислоты неустойчивы: выделены только кислые и средние соли щелочных металлов [41]. В кристаллах

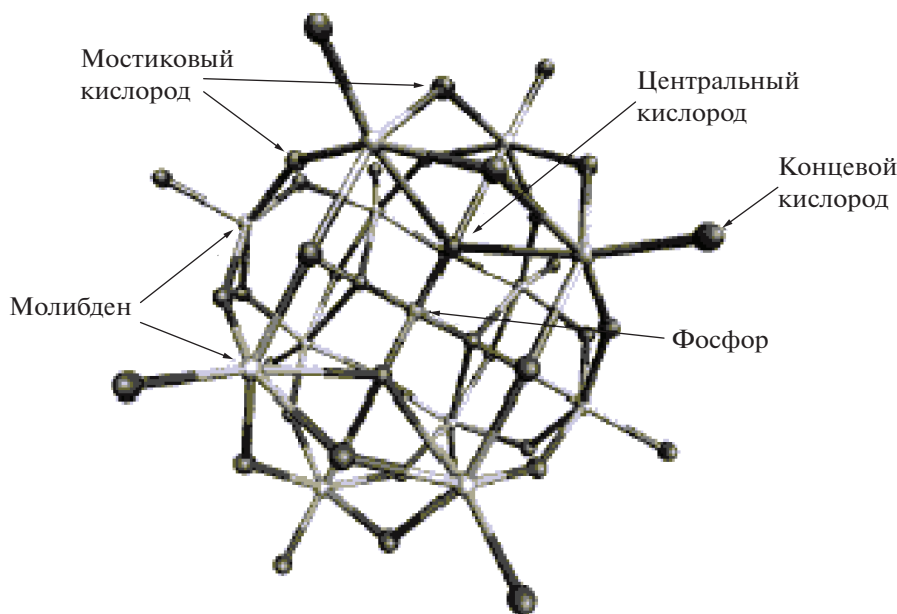


Рис. 1. ГПА структуры Кеггина состава $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$.

этих солей катионы щелочных металлов наиболее прочно связаны с концевыми атомами кислорода. При $x > 6$ реализуется еще один путь компенсации заряда ГПА — присоединение катионов VO^{3+} через четыре мостиковых атома кислорода. Так, в [42] рассмотрена структура $\text{Na}_4\text{H}_4(\text{VO})[\text{PMo}_4\text{V}_8\text{O}_{40}] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$. В работе [48] показано, что высокий заряд ГПА состава $\text{PV}_{12}\text{O}_{40}^{15-}$ компенсируется присоединением двух катионов VO^{3+} с образованием $\text{PV}_{14}\text{O}_{42}^{9-}$. По спектрам ЯМР ^{17}O и ^{51}V установлено, что этот анион сохраняет свою структуру и в водных растворах [43].

Мо–V–Р-ГПА имеют ИК-спектры, характерные для структуры Кеггина. Они содержат полосы, относящиеся к колебаниям связей PO_4 (в области 1050 см^{-1}), $\text{M}=\text{O}$ (в области 950 см^{-1}) и $\text{M}-\text{O}-\text{M}$ двух типов (около 870 и 780 см^{-1}) [42]. Сохранение структуры Кеггина в водных растворах ГПА-х подтверждают также спектры КРС [49].

Растворы ГПК-х, используемые нами в качестве катализаторов в двухстадийных процессах (III) окисления Su кислородом, претерпевают поочередные редокс-превращения $\text{V(V)} \rightarrow \text{V(IV)} \rightarrow \text{V(V)}$, поэтому в их растворах обычно содержатся как ионы V(V) , так и V(IV) . Следовательно, брутто-состав частично восстановленной ГПК-х должен быть записан как $\text{H}_{3+x+m}\text{PV}_m^{\text{IV}}\text{V}_{x-m}^{\text{V}}\text{Mo}_{12-x}\text{O}_{40}$ ($\text{H}_m\text{ГПК-х}$). Здесь m — это степень восстановления ГПК-х, равная числу ионов ванадия(IV) в ее составе или числу принятых ею электронов [20, 25].

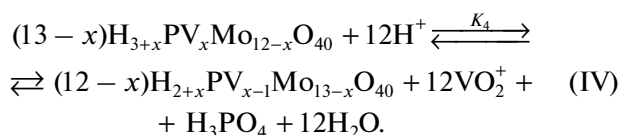
Состав растворов ГПК-х сложен, что подтверждено методом ЯМР на разных ядрах (^{31}P , ^{51}V) и

методом ЭПР [34, 36, 50–54]. Надежно доказано, что в процессе редокс-превращений в растворе ГПК-х структура Кеггина сохраняется [34], однако соотношение интенсивностей сигналов изменяется в зависимости от pH и числа атомов ванадия (x). Показано, что в спектрах растворов ГПК-х, в частности ГПК-2 [36], имеются группы линий, относящиеся к ГПА с 1, 2, 3 и более атомами ванадия. При этом число линий в спектрах ГПК-х возрастает с ростом x [34, 36]. Кроме того, могут наблюдаться линии Мо–V-изополианионов и катионов VO_2^+ .

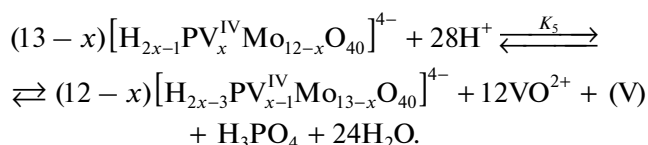
Внутри каждой группы линий ЯМР ^{31}P и ^{51}V для ГПК одного состава видна тонкая структура, обусловленная присутствием стереоизомеров [36, 50]. Изомеры с изолированными и соседними атомами ванадия удалось зафиксировать по ЭПР-спектрам частично восстановленных растворов ГПА-х [55–57]. Сложный состав растворов ГПК-х в сильноокислой области ($\text{pH} < 1$) можно наблюдать по спектрам ЯМР ^{31}P и ^{51}V благодаря различающейся способности к протонированию у разных ГПА. Плавное же изменение положения линий ГПА с изменением кислотности объясняется протонным обменом между ГПА [36]. В индивидуальном виде существует только ГПК-1 ($\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$).

На основе многочисленных исследований для растворов ГПК-х доказано существование нескольких типов равновесий. Во-первых, имеет место равновесие деструктивной диссоциации ГПА под действием протонов с отщеплением оксокатионов ванадия. Так, невосстановленные молекулы ГПК-х с $x \geq 2$ под действием H^+ -ионов претерпевают обратимую диссоциацию с отщеп-

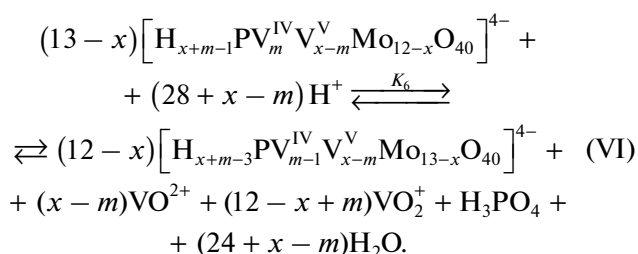
лением катиона VO_2^+ и образованием ГПК- $(x-1)$ с меньшим числом атомов ванадия по уравнению (IV) [3, 37, 54, 58–60]:



Полностью восстановленные ГПК- x диссоциируют в кислой среде с отщеплением катиона VO_2^+ по реакции (V) [51–53, 56, 61]:

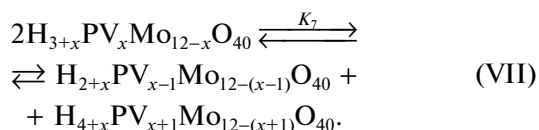


В частично же восстановленных растворах ГПК- x в кислой среде от ГПА будут отщепляться как катионы VO_2^+ , так и VO_2^+ . Эти многоступенчатые процессы для частично восстановленных ГПК- x можно представить уравнением (VI) [25, 51, 61, 62]:

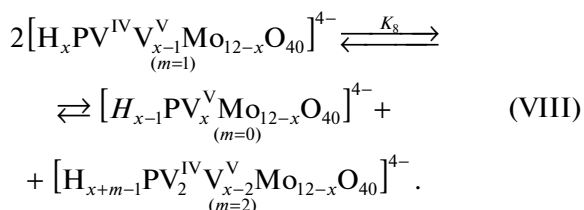


Оценки констант некоторых равновесий распада ГПА- x с отщеплением катионов VO_2^+ при температурах 25–77°C проведены в работах [54, 60].

Кроме равновесий деструктивной диссоциации под действием протонов (IV)–(VI) в растворах ГПК- x имеют место равновесия диспропорционирования (VII) по числу атомов ванадия в молекуле, в результате которых образуются ГПК- x с меньшим и большим числом атомов ванадия [2, 25, 60], например:



В этих же растворах существует также равновесие (VIII) диспропорционирования ГПА по степени восстановления m , при котором общее число атомов ванадия в ГПА- x остается постоянным, а изменяется соотношение числа ионов V(IV) и V(V) [25, 53]:



Таким образом, из сказанного выше следует, что растворы ГПК- x , отвечающие брутто-формуле $\text{H}_{3+x+m}\text{PV}_m^{\text{IV}}\text{V}_{x-m}^{\text{V}}\text{Mo}_{12-x}\text{O}_{40}$, представляют собой сложные равновесные смеси, содержащие ГПА с разным числом ионов V(V) и V(IV) , протоны, катионы VO_2^+ и VO_2^+ , свободную фосфорную кислоту.

Количественные характеристики равновесий (IV)–(VIII) были получены при исследовании состава растворов методами ЯМР и ЭПР. В соответствии с данными ЯМР ^{31}P в растворе 0.1–0.3 М ГПК-4 при pH 3–4 всегда присутствует 10–15% ГПК-5 и столько же ГПК-3. Их содержание зависит от некоторых особенностей получения раствора ГПК-4, например, от pH в ходе синтеза [60]. Следует отметить, что в растворе ГПК-2 имеются также значительные концентрации продуктов диспропорционирования и гидролиза, особенно при низких значениях pH. Так, раствор ГПК-2, имеющий концентрацию 0.1 М и pH 0.53, содержит 5.7% ГПК-3; перекристаллизация из воды не позволяет от нее избавиться. В качестве примера в табл. 1 представлен состав раствора ГПК-2 в зависимости от концентрации и pH (по данным работы [54]).

Данные этой таблицы показывают, что изменения pH и концентрации ГПК-2 влекут за собой сдвиг всех равновесий (IV)–(VIII), приводящий, в свою очередь, к изменению состава раствора.

За изменением состояния растворов ГПК- x при восстановлении следили методом ЭПР [51]. Оказалось, что при pH 1 в полностью восстановленном растворе ГПК-1 ($m=1$) около половины всего V(IV) находится в виде катиона VO_2^+ , а остальная входит в состав ГПА. В растворе же ГПК-2 ($m=1$) большая часть V(IV) присутствует в виде VO_2^+ . В спектрах ЭПР раствора ГПК-3 ($m=1$) уже весь V(IV) наблюдается в виде VO_2^+ . При полном восстановлении раствора ГПК-3 ($m=3$) 60% V(IV) содержится в виде VO_2^+ , а остальной – в составе ГПА [51].

По спектрам ЭПР в работе [52] определена зависимость доли свободного катиона VO_2^+ от pH растворов ГПК- x (табл. 2). Видно, что в полностью восстановленных растворах доля свободного VO_2^+ убывает с увеличением pH вследствие сдвига влево уравнения (V). Аналогичные выводы сделаны в работах [45, 56], где при изучении состава растворов восстановленных ГПК-1 и ГПК-2

Таблица 1. Изменение состава раствора, отвечающего брутто-формуле $\text{H}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$ (ГПК-2), от pH и концентрации раствора (по данным работы [54], получено разрешение издателя на использование материалов)

Начальная концентрация ГПК-2, М	pH	ГПК-2, %	ГПК-1, %	ГПК-3, %	H_3PO_4 , %
0.1	1.31	91.2	0	8.8	0
	0.53	68.1	26.2	5.7	0
	0.50	62.3	28.7	7.4	1.6
	0.17	48.4	38.1	7.9	5.6
0.03	1.55	100	0	0	0
	0.49	53.5	42.3	0	4.2
0.01	1.45	85.1	14.9	0	0

методом ЭПР было обнаружено, что существует область pH, в которой V(IV) сохраняется в составе восстановленной ГПК-х, но уменьшение pH приводит к отщеплению части V(IV).

Важно отметить, что изменения спектров ГПК-х при изменении pH растворов происходят мгновенно и обратимо [63]. Показано, что при pH 3–4 растворы ГПК-х стабильны и при постоянном значении pH сохраняют свой состав длительное время [60].

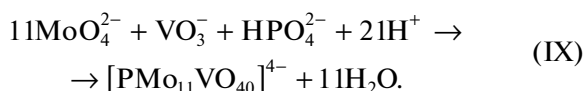
Таким образом, методами колебательной и радиоспектроскопии доказано, что растворы Мо–V–P-ГПК представляют собой сложные равновесные смеси большого числа различных частиц. Сложность растворов ГПК-х, безусловно, затрудняет исследование механизмов каталитических реакций в их присутствии. В первую очередь это относится к стадии регенерации катализатора молекулярным кислородом по реакции (II) – ключевой стадии каталитических окислительных процессов с использованием растворов ГПК-х. В ходе этой реакции возрастает концентрация H^+ -ионов, и все равновесия (IV)–(VIII) смещаются, непрерывно изменяя состав раствора ГПК-х, от которого очень сильно зависит скорость реакции (II).

Таблица 2. Зависимость доли свободного катиона VO^{2+} от pH в растворах ГПК-х при комнатной температуре (по данным работы [52], получено разрешение издателя на использование материалов)

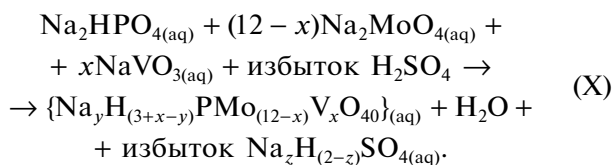
ГПК-х	pH	VO^{2+} , %
0.1 М ГПК-2 ($m = 2$)	1.25	47
	1.65	20.5
	1.75	19
	2.25	11.5
	2.45	8
	3.20	0
	3.60	0
0.05 М ГПК-6 ($m = 6$)	1.85	48
	1.95	33
	2.80	27

3. ПОЛУЧЕНИЕ РАСТВОРОВ Мо–V–P-ГПК-х

Наиболее распространенным способом синтеза ГПК-х является метод подкисления [24, 64]. Как правило, полиоксометаллаты формируются в растворах из простых оксоанионов и необходимого гетероатома путем самосборки по уравнению (IX) при подкислении, например:



Подкисление обычно достигается добавлением минеральных кислот, таких как HCl , H_2SO_4 , HClO_4 или HNO_3 [10]. Часто при синтезе ГПК-х сначала получают их кислые соли [65]. Реакцию (X) при этом ведут, используя растворы натриевых солей фосфатов, молибдатов и ванадатов, которые подкисляют серной кислотой:



В результате получают раствор натриевой соли Мо–V–фосфата, содержащий значительные количества сульфата и бисульфата натрия, загрязняющих раствор [32]. Это является существенным недостатком такого метода синтеза.

Выделение ГПА из воды может быть проведено путем добавления соответствующего катиона: аммония, тетраалкиламмония и т.д. Например, тетрабутиламмониевая соль обычно нерастворима в воде, поэтому ее можно отделить и перекристаллизовать из таких растворителей, как ацетонитрил и ацетон [10].

Существует классический *эфирный* метод, основанный на экстракции ГПК-х диэтиловым эфиром из сильно подкисленных водных растворов [66, 67]. При этом в виде нижнего слоя образуется тяжелый масляный эфират ГПК. Эфирный слой отделяют и эфират разлагают при добавлении воды под током воздуха. Затем продукт

синтеза кристаллизуют из воды [10, 24]. Однако, как показано в [68], не все ГПК-х этим методом можно экстрагировать количественно. Следовательно, способ подкисления с помощью минеральных кислот имеет серьезные недостатки: продукт загрязнен кислотами, использование эфирной экстракции неприменимо для крупнотоннажных процессов и проблематично даже для лабораторного использования [32].

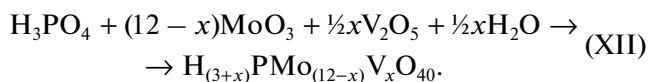
Описаны и другие способы подкисления при синтезе ГПК-х, например, подкисление катионообменными смолами [67], однако этот метод сопряжен с большим количеством вредных отходов, возникающих на этапе регенерации катионита [64, 67]. Кроме того, таким путем получают очень разбавленные растворы ГПК-х, которые необходимо концентрировать выпариванием или высаливанием.

Для подкисления при синтезе ГПК-х может быть использован также электрохимический способ, суть которого заключается в удалении катионов из раствора и компенсации их протонами. Процесс проводят в электродиализаторах (в анодной камере находится раствор исходных компонентов, а в катодной — раствор щелочи; камеры разделены мембраной) [69]. Производительность электрохимического процесса невелика.

Существует также метод подкисления (XI), заключающийся в разложении солей под действием сильных кислот [64]:



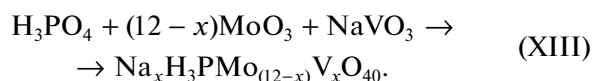
Сильного подкисления можно избежать, если проводить синтез путем взаимодействия простых веществ: оксидов и кислот. Свободные ГПК-х могут быть приготовлены растворением в воде MoO_3 и V_2O_5 со стехиометрическим количеством фосфорной кислоты по уравнению (XII) [32]:



Этим методом в раствор вводят только нужные компоненты, однако так получают растворы с очень низким содержанием ванадия. Растворение V_2O_5 в растворе полиоксометаллата протекает довольно медленно и требует больших времен реакции, обычно около недели. Синтез 0.3 М ГПК-1 проходит с полным введением V_2O_5 , но при приготовлении 0.3 М ГПК-2 не удается ввести весь V_2O_5 в состав раствора даже при длительном времени реакции. Так, авторы работы [32] через семь дней синтеза отфильтровали оставшийся V_2O_5 и аналитически определили состав раствора. В итоге при синтезе 0.3 М ГПК-2 реальный состав был $\text{H}_{4.9}\text{PMo}_{10.1}\text{V}_{1.9}\text{O}_{40}$, а для 0.3 М ГПК-3 — $\text{H}_{5.4}\text{PMo}_{9.8}\text{V}_{2.4}\text{O}_{40}$. Полное введение V_2O_5 становится более трудным с повышением требуемого

содержания ванадия, поэтому данный метод становится бесполезным для получения растворов ГПК-х с $x > 2$.

Описанный способ, однако, был адаптирован для приготовления использующихся в катализе растворов кислых солей ГПК-х ($x > 2$) [32]. Не растворившийся в ходе синтеза V_2O_5 отфильтровывали, отдельно растворяли в воде с минимальным количеством щелочного карбоната и возвращали в раствор ГПК-х. Этим методом синтезируют, например, $\text{Na}_{1.2}\text{H}_{4.8}\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}$ и $\text{Li}_{1.15}\text{H}_{5.85}\text{PMo}_8\text{V}_4\text{O}_{40}$. В том случае, когда нужно синтезировать соль ГПК-х, растворение MoO_3 в водном растворе ванадата натрия со стехиометрическим количеством фосфорной кислоты позволяет прямо получить нужный раствор соли по уравнению (XIII):

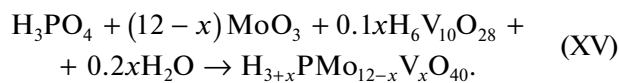


Образование раствора Мо–V–фосфата этим методом протекает без добавления других минеральных солей. Ванадат натрия может быть получен из V_2O_5 путем добавления карбоната натрия. Это позволяет в одном реакторе масштабно синтезировать кислые соли ГПК-х из оксидов металлов. Раствор натриевой соли ГПК-4 можно приготовить в лабораторных условиях довольно быстро — за 5–6 ч [32]. Однако из-за низкой растворимости и реакционной способности реагентов метод имеет ограничения. Для некоторых ГПК, например ГПК-1, требуется до 20 сут реакции [32, 68].

Используют и другой способ, по которому нужные ГПК получают через ГПА других ненасыщенных ГПК [24, 64]. Схематично реакцию (XIV) можно представить так:



Лучший, на наш взгляд, метод синтеза растворов свободных ГПК-х ($x = 1-6$), не содержащих посторонних ионов, описан в работах [68, 70], где получение ГПК-х осуществляют по уравнению (XV) с использованием декаванадиевой кислоты $\text{H}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28}$:



Декаванадиевую кислоту готовят путем растворения V_2O_5 в холодной ($3-5^\circ\text{C}$) H_2O_2 с последующим разложением промежуточно образующейся “надванадиевой” кислоты HVO_4 . Раствор декаванадиевой кислоты вводят в кипящую взвесь $\text{MoO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4$ и кипятят до полного растворения. Такой способ позволяет получить растворы ГПК-х с $x = 2-4$ за 4.5–7.5 ч, с $x = 5-6$ — за 8–10 ч, с $x = 1$ — за 19 ч [68].

Таким образом, растворы ГПК-х и их солей можно синтезировать растворением реагентов,

взятых в нужных пропорциях, либо при подкислении раствора различными способами, либо без подкисления. Второй вариант дает возможность готовить чистые растворы ГПК-х без примесей минеральных кислот. Лучший способ получения чистых кислот, разработанный в ИК СО РАН [68, 70], позволяет провести синтез ГПК-х нужного состава с полным введением всего ванадия в состав раствора. Отметим, что растворы ГПК-х, использованные нами при разработке описанных ниже каталитических процессов, были приготовлены именно этим способом.

Как будет показано ниже, наиболее эффективными в окислительном катализе оказались разработанные нами растворы высокованадиевых ГПК-х некеггиновских (*модифицированных*) составов [70–74]. Их синтезы были освоены при создании технологии производства метилэтилкетона путем гомогенного окисления *n*-бутиленов в присутствии катализатора (Pd + ГПК-х) не только в лабораторном, но и в опытно-промышленном масштабе [71–73] (раздел 5.2). Для осуществления пилотных испытаний было наработано 1350 л 0.25 М раствора брутто-состава $H_{12}P_3Mo_{18}V_7O_{85}$ (ГПК-7) [73]. В отличие от кеггиновских растворов, в модифицированных ГПК-х концентрации ванадия, отвечающего за редокс-превращения, может быть в 2–3 раза выше. При этом они обладают значительно большей гидролитической и термической устойчивостью (вплоть до 180°C), позволяющей проводить эффективную регенерацию катализатора при более высокой температуре, чем это допустимо в случае с кеггиновскими растворами.

4. СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ГПК-х

4.1. Кислотные свойства

ГПК различного состава, в том числе ГПК-х, находят широкое применение как катализаторы кислотно-каталитических реакций. Высокая эффективность ГПК в качестве кислотных катализаторов определяется рядом причин:

а) ГПК — это многоосновные бренстедовские кислоты, которые значительно сильнее обычных минеральных кислот, таких как H_2SO_4 , HBr , HCl , HNO_3 , $HClO_4$ [2, 75]. Наиболее просто различие в силе ГПК и обычных кислот может быть объяснено в рамках электростатической теории с учетом размеров анионов и количества атомов кислорода, доступных для делокализации заряда аниона. Поскольку ГПА значительно превосходят по размеру анионы обычных кислот, энергия связи протона в ГПК должна быть ниже, а их константы кислотной диссоциации — выше по сравнению с обычными кислотами. Кроме того, чем более делокализован заряд аниона, тем меньше эффективный отрицательный заряд на его отдельных

основных центрах, акцептирующих протоны, и потому слабее притяжение протона к аниону кислоты. Формальные отрицательные заряды гетерополианионов $[PM_{12}O_{40}]^{3-}$ и $[SiM_{12}O_{40}]^{4-}$ совпадают с зарядами анионов соответствующих простых кислот $[PO_4]^{3-}$ и $[SiO_4]^{4-}$, однако заряд, приходящийся на один внешний атом кислорода в ГПА, в девять раз меньше, чем в фосфат- и силикат-ионах. Благодаря этому кислоты $H_{8-z}[X^z-M_{12}O_{40}]$ значительно сильнее, чем $H_{8-z}[X^z-O_4]$ [23].

б) ГПК хорошо растворимы в воде и кислородсодержащих растворителях. Например, растворимость кислоты $H_4SiMo_{12}O_{40} \cdot 8H_2O$ при 25°C составляет 88 мас. % в воде, 86 мас. % в этилацетате, 85 мас. % в диэтиловом эфире. В таких растворителях, как бензол, петролейный эфир, хлороформ, эта ГПК не растворяется [23].

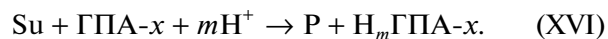
в) ГПК обладают достаточно высокой термостабильностью. Для твердых кислот со структурой Кеггина она возрастает в ряду $H_4SiMo_{12}O_{40} < H_3PMo_{12}O_{40} < H_4SiW_{12}O_{40} < H_3PW_{12}O_{40}$. Разложение последней происходит при $T > 400^\circ C$. Важно отметить, что соли ГПК более стабильны, чем сами кислоты [1].

г) ГПК, как правило, не вступают в побочные реакции с органическими реагентами, что характерно для обычных минеральных кислот (сульфирование, хлорирование, нитрование и т.д.) [8, 10, 24].

Органические реакции в присутствии ГПК и минеральных кислот в растворах обычно следуют одним и тем же закономерностям [23], но механизмы их каталитического действия различаются. Прежде всего, это проявляется в сильном солевом эффекте (при полной диссоциации $H_4SiMo_{12}O_{40}$ ионная сила в десять раз больше, чем при диссоциации 1–1 электролита — HNO_3). Для реакции гидратации изобутилена порядок по катализатору в случае минеральных кислот равен единице, а в случае ГПК он переменный и выше первого. Рост порядка с ростом концентрации ГПК обусловлен соевым эффектом [20].

Надо отметить, что в кислотном катализе, как правило, используются вольфрамовые ГПК [75], поскольку они более сильные кислоты, чем Mo – V –фосфорные. Однако и последние обладают достаточной кислотностью: значения pH 0.3–0.2 М растворов ГПК-х лежат в диапазоне 0–1.5 [25].

Следует учитывать, что константы кислотной диссоциации ГПК-х, в отличие от вольфрамовых ГПК, уменьшаются при их восстановлении. Снижение кислотности ГПК-х в ходе восстановления происходит из-за протонирования аниона по уравнению (XVI) [1]:



Таким образом, кислотно-каталитическая активность ГПК-х должна зависеть от восстановительной способности реакционной среды [23, 64].

Большое число опубликованных научных работ демонстрирует, что в первую очередь ГПК используются как кислотные катализаторы (в гомогенном и гетерогенном варианте). Тем не менее, имеющиеся на сегодняшний день данные о кислотности растворов ГПК часто противоречивы. Это происходит вследствие того, что применяемый классический индикаторный метод определения кислотности (когда в раствор кислоты вводится основание-индикатор, а затем осуществляется спектрофотометрическая индикация [64, 75]) в случае ГПК встречает большие трудности. Они заключаются в том, что многие ГПК окрашены, значительная часть из них полностью диссоциирована в водных растворах, поэтому константы их протонной диссоциации измеряют в неводных растворителях, где растворимость многих из них ограничена (например, в уксусной кислоте). Кроме того, ГПК в растворах взаимодействуют с полярными органическими молекулами, даже образуют ассоциаты, которые сохраняются, например, при экстракции. Можно полагать, что противоречивость данных о кислотности ГПК сдерживает их более широкое применение в кислотном катализе.

Не так давно появились работы [76, 77], авторы которых предприняли попытку разработать другой способ определения кислотности ряда растворов ГПК. Для этой цели использовали метод ЯМР на ядрах ^{13}C , ^{14}N , ^{17}O , индикаторами кислотности были *o*-нитроанилин (традиционный индикатор Гаммета) и 2,6-диметил- γ -пирон. Был сделан вывод, что метод ЯМР ^{17}O можно применять в качестве альтернативного для оценки кислотности водных растворов ГПК.

Коротко рассмотрим наиболее важные примеры кислотных реакций, катализируемых ГПК. Среди них промышленно важные реакции *гидратации* олефинов $\text{C}_3\text{--C}_4$. Например, гидратация пропилена – первый промышленный каталитический процесс на основе ГПК (1972 г.) [78]. Применение в этом процессе вместо минеральных кислот гомогенного катализатора $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ позволило получить более высокую селективность и уменьшить количество побочных продуктов [8]. В 1984 г. запущен процесс жидкофазной гидратации изобутена в изобутиловый спирт, а в 1989 г. – процесс гидратации 2-бутена во вторичный бутиловый спирт. Гомогенный катализатор этих процессов – $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ [10]. Более эффективно, чем H_2SO_4 и HClO_4 , ГПК катализирует реакцию гидратации фенилацетилена [79].

Циклоалкены *гидратируются* в соответствующие спирты с селективностью 99% в присутствии катализатора, содержащего концентриро-

ванный раствор арилсульфокислоты и вольфрамовую ГПК [8].

Применение ГПК перспективно также в реакциях *этерификации* при синтезе лекарственных и парфюмерных препаратов, в производстве стабилизаторов, ингибиторов полимеризации и т.д. Например, этерификация *пара*-нитробензойной кислоты – стадия синтеза анестезирующих препаратов [79]. В присутствии $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ выход продукта при 75°C составляет 99%. Изначально гомогенная реакционная смесь становится двухфазной в конце реакции. Верхняя фаза содержит продукт, а нижняя – концентрированный раствор ГПК.

Существует возможность использования ГПК в качестве катализаторов реакций *конденсации*. Так, в присутствии растворов $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ при температурах 45–80°C происходит конденсация ацетона с образованием окиси мезитила и мезитилена [80]. $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ и $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ являются эффективными катализаторами конденсации изофитола с 1-ацетокси-4-гидрокси-2-метилнафталином, а также с 2,3,5-триметилгидрохиноном. Эти реакции – важные стадии в синтезах витаминов K_1 и E соответственно. Процессы конденсации протекают с выходами выше 95% при температурах 90–120°C [81].

Следует отметить эффективность ГПК и в реакциях *деалкилирования*. Так, массивные и нанесенные вольфрамовые ГПК (0.5–7%) – это универсальные катализаторы полного транс-де-*трет*-бутилирования фенолов. Реакции протекают при температурах 100–140°C, а выход продукта за 0.2–4 ч достигает 92–98% [81].

Важный промышленный процесс *полимеризации* тетрагидрофурана (1985 г.) – одна из стадий синтеза полиуретанов. Процесс ведут при 60°C в двухфазной системе; катализатором служит $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{H}_2\text{O}$ [4].

Эффективность ГПК отмечена и в реакциях *циклоприсоединения*. Авторы работы [82] впервые показали, что $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ катализирует реакцию Дильса–Альдера, в которой взаимодействуют 1,4-нафтохинон и 2,3-диметилбутadiен. Полная конверсия исходного хинона наблюдалась за 30 мин, выход продукта составил 75%. Эта работа открыла перспективы для создания новых способов синтеза *пара*-хинонов, в которых в качестве бифункциональных катализаторов используются растворы ГПК-х (см. раздел 5.4).

Можно отметить также, что ГПК катализируют изомеризацию алканов [83], конверсию MeOH в олефины [84], алкилирование парафинов [85], олигомеризацию алкенов [86], реакции Фриделя–Крафтса [87] и др. Круг реакций, в которых ГПК применяются как кислотные катализаторы, очень широк.

4.2. Окислительные свойства растворов ГПК-х

Как было сказано выше, растворы Mo–V–P–ГПК-х за счет присутствия V(V) являются довольно сильными окислителями с редокс-потенциалом $E \sim 1$ В (НВЭ) [1, 2, 23]. Поэтому растворы ГПК-х структуры Кеггина ($H_x + 3PMo_{12} - xV_xO_{40}$) очень часто используют в окислительном катализе. Обратимая окисляемость этих растворов [2, 6, 7, 10], позволяющая замкнуть каталитический двухстадийный цикл окисления субстрата кислородом (III) по реакциям (I) + (II), исключительно важна. При этом надо понимать, что окисление Su в растворе ГПК-х на стадии (I) происходит за счет кислорода молекул воды.

Следует заметить, что ГПК-х катализируют реакции окисления, где в качестве окислителя применяется не только кислород, но и пероксид водорода, алкилгидропероксиды, реже другие окислители. Оценку их перспективности для каталитических процессов с участием ГПК-х сделал С. L. Hill в обзоре [6]. На основе анализа большого числа разнообразных окислителей автор заключил, что с экологической и коммерческой точек зрения наиболее привлекательным является O_2 .

4.2.1. Редокс-потенциалы водных растворов ГПК-х. Первые данные о зависимости скорости окисления Su от окислительных свойств растворов ГПК-х были получены при изучении реакции окисления этилена в ацетальдегид в присутствии водных растворов ГПК-х + Pd(II) [88]. Именно в этой работе была найдена корреляция между скоростью реакции и значениями E растворов ГПК-х. Позже было установлено, что E раствора ГПК-х влияет не только на скорость, но и на селективность окислительного процесса. Например, такие данные имеются для окисления 8-метилнафтола-1 в 2-метил-1,4-нафтохинон [22, 89, 90] и 2,3,6-триметилфенола в 2,3,5-триметил-1,4-бензохинон [21] в растворах ГПК-х. Отсюда следует, что активность и селективность гомогенных катализаторов на основе ГПК-х можно регулировать, изменяя значения E их растворов.

Для эффективного использования растворов ГПК-х в качестве гомогенных катализаторов окисления необходимо знать величину E в условиях каталитической реакции. В работах [62, 91, 92] представлены количественные данные о редокс-потенциалах растворов ГПК-х, однако они получены в присутствии посторонних солей (сульфатов), которые не участвуют в каталитических реакциях, но влияют на состав растворов ГПК-х. Выше было показано, что в кислых частично восстановленных растворах ГПК-х находятся оксо-катионы VO_2^+ и VO^{2+} . Оба этих катиона образуют комплексы с анионом SO_4^{2-} [93]. Несомненно, это отражается на составе частиц в растворах ГПК-х и измеренных в работах [62, 91, 92] значениях E .

Ранее при исследовании E такое комплексообразование не учитывалось, и для обеспечения постоянной величины рН в растворы ГПК-х обычно добавляли H_2SO_4 [62, 94]. Кроме того, некоторое количество H_2SO_4 попадало в растворы ГПК-х при их синтезе по устаревшей методике с использованием экстракции эфиром [66].

В стандартных условиях ($[H^+] = 1$ М или рН 0 [95]) равновесия деструктивной диссоциации ГПК-х типа (IV)–(VI) очень сильно сдвинуты вправо. В таких условиях ГПК-х в окислительном катализе, как правило, не используются, поскольку стадия (II) регенерации раствора ГПК-х кислородом при низких рН протекает очень медленно [96]. При применении ГПК-х в качестве катализаторов ($0.2 < \text{pH} < 2$) равновесия (IV)–(VI) смещены вправо в значительно меньшей степени. При таких нестандартных условиях мы исследовали редокс-потенциалы систем ГПК-х/ H_m ГПК-х.

Восстановление частично протонированных ГП-анионов представляет собой *одноэлектронные* процессы, протекающие ступенчато. В ряде случаев это подтверждено экспериментально. Так, методом ЭПР доказано существование частично восстановленного аниона $H_aPV^{IV}V^{V}Mo_{10}O_{40}^{(6-a)-}$ [38]. На ступенчатое одноэлектронное восстановление ГПК-х указывают также кинетические данные [97].

При восстановлении растворов ГПК-х с $x \geq 2$ их рН возрастает [90]. Это объясняется тем, что между отщепляемыми катионами VO_2^+ и VO^{2+} существует равновесие (XVII) с участием H^+ -ионов:



Редокс-система VO_2^+/VO^{2+} (XVII) хорошо исследована как в стандартных, так и нестандартных условиях [98]. Для нее легко учесть влияние рН на значение E , поэтому она была выбрана нами для сопоставления с исследуемыми каталитическими системами ГПК-х/ H_m ГПК-х. В нашем случае по величине $[V(IV)]_\Sigma$ и известной концентрации ГПК-х можно легко вычислить степень восстановления раствора $m = [V(IV)]_\Sigma/[ГПК-х]$ (может принимать целые и дробные значения в интервале $0 < m < x$). Зная величины m и x , нетрудно определить соотношение окисленной и восстановленной форм ГПК-х ($[V(V)]/[V(IV)]_\Sigma$), равное $(x - m)/m$. Следовательно, значение E раствора ГПК-х может быть выражено уравнением (1) через равновесные концентрации катионов VO_2^+ и VO^{2+} . Главной окисляющей частицей в растворах ГПК-х являются именно катионы VO_2^+ .

$$E_v = E_v^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{[VO_2^+][H^+]^2}{[VO^{2+}]}, \quad (1)$$

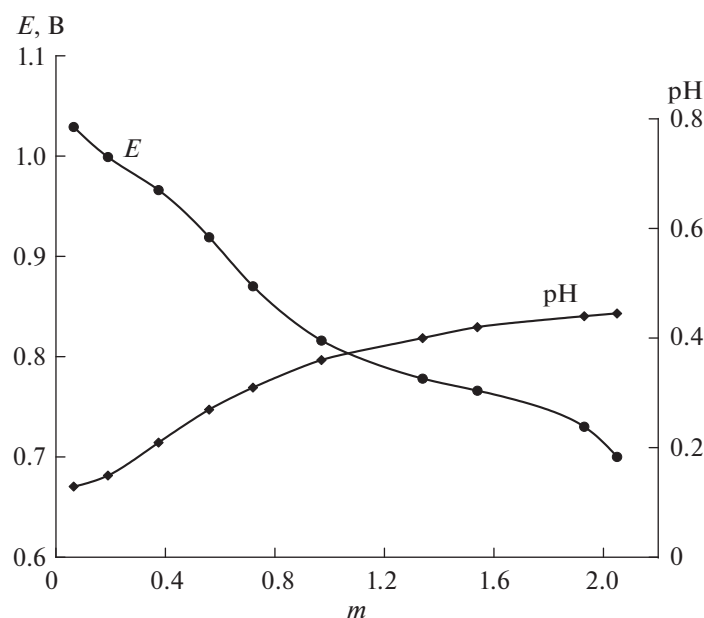


Рис. 2. Зависимости окислительного потенциала (E) и pH от степени восстановления (m) 0.2 М раствора ГПК-2 ($\text{H}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$). Значение E дано относительно НВЭ. Рисунок 2 адаптирован из работы [25] с разрешения “Журнала неорганической химии”.

где F — постоянная Фарадея, равная $96485.33 \text{ Кл моль}^{-1}$.

Величина E_V^0 (стандартный потенциал) для реакции (XVII) составляет 1.00 В [95]. Редокс-потенциал пары катионов $\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}$ равен редокс-потенциалу каждой пары ГП-анионов ГПА- x_m /ГПА- x_{m+1} , поскольку все они связаны между собой равновесиями (IV)–(VI). Наличие этих равновесий сглаживает отдельные ступени одноэлектронного восстановления ГПА, поэтому значение E раствора ГПК- x снижается плавно.

В работе [25] представлены результаты измерений E и pH растворов $\text{H}_m\text{ГПК-}x$ ($x = 1-4$) разных концентраций в зависимости от m . Показано, что для всех этих растворов значения E снижаются с увеличением m (pH возрастает). При этом чем меньше x , тем сильнее меняется $-dE/dm$. При $m = x$ достигается полное восстановление всего V(V) в V(IV) в растворе ГПК- x .

Мы доказали, что зависимости $E = f(m)$ с успехом используются в качестве калибровочных кривых, по которым, измеряя E раствора $\text{H}_m\text{ГПК-}x$, можно отслеживать состояние катализатора в ходе редокс-превращения [99]. В качестве примера на рис. 2 представлены зависимости E и pH от m для кеггиновского раствора ГПК-2 [25]. Эти зависимости сохраняются также для регенерированных растворов кеггиновских и модифицированных ГПК- x . Во всех исследованных нами процессах (раздел 5) за состоянием катализаторов (т.е. за

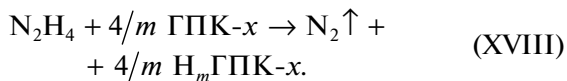
степенью их восстановления, m) следили с помощью зависимости $E = f(m)$.

4.2.2. Термохимия восстановления и окисления ГПК- x в водных растворах. Выше отмечено, что каталитические реакции типа (III) в присутствии растворов ГПК- x (например, окисление низших олефинов в карбонильные соединения [71], получение витамина K_3 окислением 2-метилнафтола-1 [22, 90] и др.) из практических соображений нередко осуществляют отдельно по стадиям (I) и (II). Таким образом исключается прямой контакт окисляемого Su с кислородом в том случае, если O_2 образует с ним (например, с C_2H_4) взрывоопасные смеси. Это необходимо также, если O_2 инициирует различные побочные реакции — тогда стадии (I) и (II) также должны проводиться отдельно (см., например, [100]). *Технология таких процессов*, в свою очередь, требует знания тепловых эффектов и энтальпий каждой стадии: $\Delta_r H_1 = -q_1/n_{\text{Su}}$ и $\Delta_r H_2 = -q_2/n_{\text{O}_2}$, где n — число молей, q_1 и q_2 — теплоты, а $\Delta_r H_1$ и $\Delta_r H_2$ — соответствующие энтальпии реакций (I) и (II).

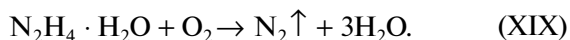
Энтальпия суммарной реакции (III) легко находится как разность табличных энтальпий образования продукта SuO и субстрата Su: $\Delta_r H_3 = \Delta_f H_{\text{SuO}} - \Delta_f H_{\text{Su}}$. Однако энтальпии стадий (I) и (II) остаются неизвестными, поскольку в литературе нет надежных данных об энтальпиях редокс-превращений растворов ГПК- x . Детальные сведения об энтальпиях этих стадий нужны и для теории регулирования каталитической активно-

сти ионов ГПА-х, поскольку с изменениями энтальпий валентных переходов $V(V) \rightleftharpoons V(IV)$ в ионах ГПА-х связаны изменения реакционной способности ГПК-х как в отношении субстрата, так и кислорода. Энтальпии зависят от значения m , а также от природы растворителя, влияющего на степень диссоциации ГПК-х и H_m ГПК-х по реакциям (IV)–(VI). Именно поэтому термодимические данные, представленные в этом разделе, внесли *серьезный вклад в понимание механизмов редокс-превращений в растворах ГПК-х и возможности регулирования их каталитической активности*. Остановимся на этом более подробно.

В расчетах тепловых эффектов реакций (I) и (II) достаточно знать разность энтальпий $\Delta_f H_{H_m \text{ ГПК-х}} - \Delta_f H_{\text{ГПК-х}}$, которую можно найти экспериментально, используя какую-либо модельную реакцию. Для каталитических реакций типа (III) стадия (II) является общей, но прямое измерение ее теплового эффекта затруднено из-за переменной и недостаточно высокой для таких измерений скорости реакции (II) [101]. Более надежным оказалось определение дифференциального теплового эффекта ($q_{18i} = -\Delta_r H_{18}$) реакции (XVIII) селективного окисления гидразин-гидрата (ГГ) в водных растворах ГПК-х при ступенчатом наращивании m (т.е. при мгновенных значениях m_i):



Из величин $\Delta_r H_{18}$ и $\Delta_r H_{19}$ достаточно легко вычислить $\Delta_r H_2$ по уравнению (XX). Сумма реакций (XVIII) и (II) соответствует реакции (XIX) полного окисления ГГ:



Энтальпия реакции (XIX), вычисленная для 70°C из стандартных энтальпий образования H_2O и $N_2H_4 \cdot H_2O$ и их теплоемкостей [102], равна $\Delta_r H_{19} \approx -606$ кДж/моль. Поэтому $\Delta_r H_2$ можно выразить следующим образом:

$$\Delta_r H_2 = \Delta_r H_{19} - \Delta_r H_{18} = -606 - \Delta_r H_{18}. \quad (XX)$$

Надо упомянуть, что в выполненном до нас термодимическом исследовании реакции (XVIII) [103] растворы ГПК-х содержали значительные концентрации анионов SO_4^{2-} . Это внесло большие неопределенности в состав частиц растворов, поскольку катионы VO_2^+ и VO^{2+} образуют комплексы с SO_4^{2-} [93, 104]. Энтальпии образования сульфатных комплексов различны и по-разному зависят от pH растворов, на значения которых, в свою очередь, влияет m . Это, несомненно, отражалось на составе частиц в растворах и измеренных в [103] тепловых эффектах. Кроме того, в указанной работе восстановление растворов ГПК-х

при 26°C протекало слишком медленно (до 80 мин), что влекло за собой неконтролируемые потери тепла вследствие рассеяния.

В нашем же исследовании [105, 106] растворы ГПК-х не содержали посторонних анионов-комплексобразователей, а реакция (XVIII) при 70°C заканчивалась за 10 мин, что сводило к минимуму влияние неконтролируемых факторов на результаты. В ходе опыта в раствор ГПК-х, находившийся в термостатированном реакторе-калориметре типа Тиана–Кальве [107] со стеклянной мешалкой и бюреткой для измерения объема N_2 , выделявшегося по реакции (XVIII), дробно, через резиновую мембрану водили шприцем малые порции раствора ГГ. Это позволяло ступенчато наращивать m и находить дифференциальные теплоты реакции (XVIII), q_{18i} , зависящие от мгновенных значений m_i .

Установлено, что дифференциальные энтальпии $-\Delta_r H_{18i}$ при восстановлении растворов ГПК-х снижались по-разному. Так, для низкованадиевых растворов ГПК-1 и ГПК-2 величины $-\Delta_r H_{18i}$ с ростом m уменьшались монотонно (рис. 3, кривые 1 и 2), причем перед полным восстановлением $V(V)$ они падали особенно резко. Для раствора ГПК-3 (кривая 3) наблюдался максимум $-\Delta_r H_{18i}$ при $m \approx 0.65$, после которого значение $-\Delta_r H_{18i}$ уменьшалось [105].

При восстановлении растворов двузамещенных Na^+ , K^+ и Mg^{2+} -солей ГПК-3 тепловыделение было одинаковым (кривая 4), т.е. природа катиона не влияла на величину $-\Delta_r H_{18i}$. В то же время для солей ГПК-3 значение $-\Delta_r H_{18i}$ было ниже, чем для свободной ГПК-3. Такое различие объясняется разными pH_0 соответствующих 0.2 М растворов: для ГПК-3 $pH_0 \sim 0.4$, а для ее двузамещенных солей $pH_0 \sim 0.6$. При равных значениях pH одинаковыми оказались и величины тепловыделения, т.е. действительно, природа катиона не оказывает влияния на $-\Delta_r H_{18i}$.

Для ГПК-х с $x \geq 4$, как и для ГПК-3, зависимости $-\Delta_r H_{18i} = f(m_i)$ имели максимум в области малых значений m_i (рис. 4). Оказалось, что у высокованадиевых ГПК-4 и ГПК-6 этот максимум более острый и сильнее сдвинут в сторону высоких значений m . Так, для раствора ГПК-3 он наблюдался при $m \approx 0.65$ (рис. 3, кривая 3), а для ГПК-4 и ГПК-6 – при $m \approx 1.2$. Для двух последних растворов после максимума можно выделить область m , где величины $-\Delta_r H_{18i}$ практически не менялись и составляли $300 (\pm 7)$ кДж/моль. Для ГПК-4 это область $2.5 \leq m \leq 3.5$; для ГПК-6 – область $\sim 3 \leq m \leq 5.8$ [105].

Важно отметить, что для растворов ГПК-х, *регенерированных* кислородом по реакции (II), зависимости $-\Delta_r H_{18i} = f(m_i)$ точно совпали с аналогичными зависимостями для свежеприготовленных

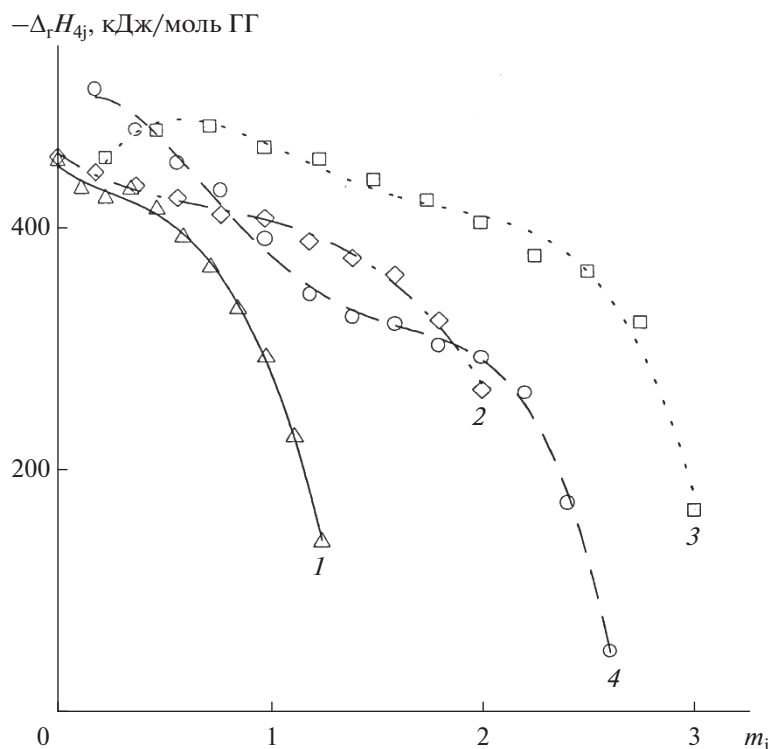


Рис. 3. Зависимость дифференциальной энтальпии реакции (XVIII) от степени восстановления различных 0.2 М ГПК-х и их солей в воде: 1 — ГПК-1; 2 — ГПК-2; 3 — ГПК-3; 4 — Mg (или Na₂, K₂) соль ГПК-3. Рисунок 3 адаптирован из работы [105] с разрешения “Журнала неорганической химии”.

растворов ГПК-х. Это доказывает полную обратимость составов и свойств растворов ГПК-х в ходе редокс-реакций.

Степень диссоциации ГПК-х с отщеплением иона VO_2^+ по реакции (IV) в кислых растворах возрастает с увеличением x и для 0.2 М раствора ГПК-3 достигает ~17% [68]. Поэтому при интерпретации величин $-\Delta_r H_{18i}$, относящихся к растворам ГПК-х, необходимо знать их значения для свободного иона VO_2^+ в растворе.

Тепловыделение при восстановлении 0.1 М раствора VO_2ClO_4 в 1 М HClO_4 почти не зависит от доли восстановленного VO_2^+ и составляет $\sim 435 (\pm 6)$ кДж/моль ГГ. Эта величина близка к начальным значениям $-\Delta_r H_{18i}$ при восстановлении ГПК-1 (431 ± 11 кДж/моль ГГ) и ГПК-2 (440 ± 14 кДж/моль ГГ) (рис. 3). Однако в 4 М HClO_4 наблюдается четкий максимум $-\Delta_r H_i$ при $[\text{VO}_2^+] \approx [\text{VO}^{2+}]$, отсутствующий в 1 М HClO_4 . Наличие такого максимума можно объяснить образованием из VO_2^+ и VO^{2+} смешанно-валентного катиона $\text{V}_2\text{O}_3^{3+}$. В работе [108] спектрофотометрически доказано, что в ≥ 3 М HClO_4 такой катион действительно существует.

Частично восстановленные 0.2 М растворы ГПК-х имеют значения pH в пределах $0.4 \leq \text{pH} \leq 1.5$ [90]. В этой области катион $\text{VO}_{2\text{aq}}^+$ очень легко гидролизуются с появлением малорастворимой кислоты состава $\text{H}_2\text{V}_{12}\text{O}_{31} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [109]; ее растворимость в 0.2 М HClO_4 равна ~ 0.047 г-атом V/л.

Между тем равновесная концентрация VO_2^+ в 0.2 М растворе ГПК-3 составляет ~ 0.1 М, в 0.2 М растворе ГПК-4 — ~ 0.16 М, а в 0.2 М растворе ГПК-6 — ~ 0.4 М (определено в [68] методом ЯМР ^{51}V). Это значительно выше, чем равновесная концентрация VO_2^+ в отсутствие ГПА. Отсюда следует вывод, что в растворах ГПК-х катион VO_2^+ не является свободным, он находится во внешней координационной сфере ГПА. Таким образом, большой сольватированный ГПА в растворе (диаметр > 1.3 нм [110]) можно уподобить кислой частице, на которой “адсорбированы” менее кислые катионы VO_2^+ и VO^{2+} , размеры которых не превышают 0.3 нм [111]. Следовательно, взаимодействие катионов VO_2^+ и VO^{2+} происходит не только в 4 М HClO_4 , но и во внешней координационной сфере ГПК-х с $3 \leq x \leq 6$. Это вытекает из аналогичного положения максимумов рассматриваемой зависимости. Менее резкий максимум на кривых $-\Delta_r H_{18i} = f(m_i)$ для ГПК-х, по-видимо-

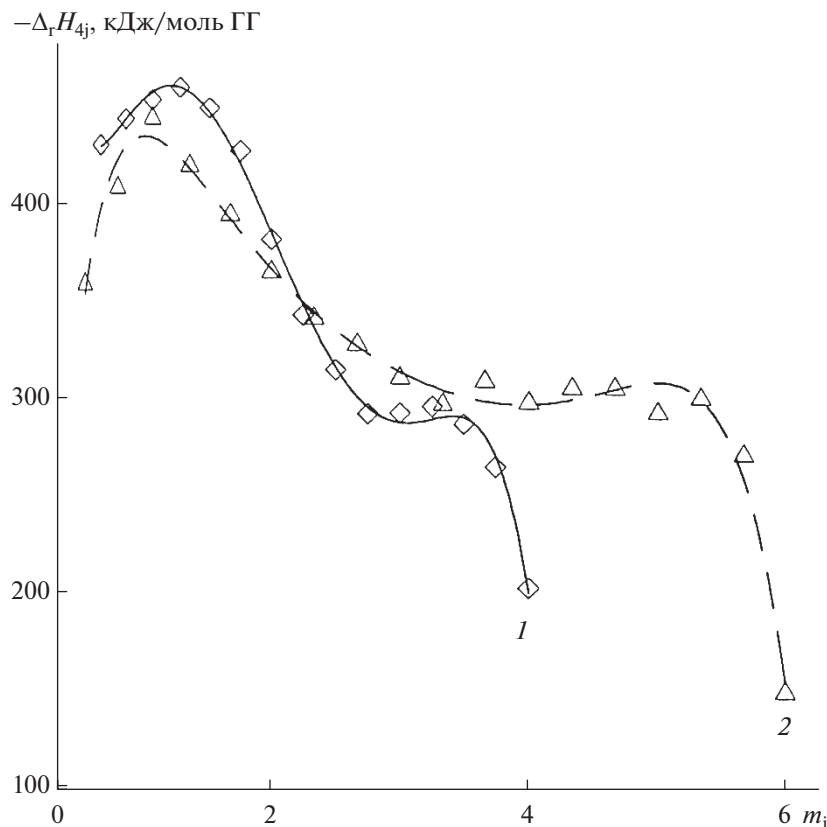


Рис. 4. Зависимость дифференциальной энтальпии реакции (XVIII) от степени восстановления 0.2 М раствора ГПК-х: 1 – $\text{H}_7\text{PV}_4\text{Mo}_8\text{O}_{40}$; 2 – $\text{H}_9\text{PV}_6\text{Mo}_6\text{O}_{40}$. Рисунок 4 адаптирован из работы [105] с разрешения “Журнала неорганической химии”.

му, объясняется меньшей энтальпией этой реакции во внешней координационной сфере ГПА.

Отсутствие максимума $-\Delta_r H_{18i} = f(m_i)$ для 0.2 М растворов ГПК-1, ГПК-2 и солей ГПК-3 вызвано малой равновесной концентрацией VO_2^+ [68]. Согласно спектрам ЯМР ^{51}V концентрация VO_2^+ равна нулю в 0.2 М растворе ГПК-1, менее 0.01 М в 0.2 М растворе ГПК-2, но достигает ~0.1 М в 0.2 М растворе ГПК-3. С увеличением pH равновесная концентрация VO_2^+ в растворах Мо–V–фосфатов падает [112], поэтому в растворах солей ГПК-3 она ниже, чем в самой ГПК-3.

Термохимические исследования [105, 106] позволили сделать ряд весьма важных выводов о механизмах редокс-превращений в растворах ГПК-х. Доказана определенная последовательность восстановления различных форм V(V) в этих растворах. В первую очередь (при малых m) восстанавливается свободный (равновесный) катион VO_2^+ , для которого $-\Delta_r H_{18i} \approx 435$ кДж/моль. Для ГПК-2 восстановление этого квазисвободного иона VO_2^+ имеет место при $m \leq 0.5$. Следует отметить, что нормальный окислительный потенциал пары

$\text{VO}_{2\text{aq}}^+/\text{VO}_{\text{aq}}^{2+}$ (1.00 В [98]) выше, чем формальные окислительные потенциалы ГПК-х (0.68–0.715 В [91]). Поэтому в первую очередь, вероятнее всего, восстанавливается VO_2^+ во внешней сфере ГПА. Для ГПК-х с $3 \leq x \leq 6$ это происходит в области начальных и максимальных значений $-\Delta_r H_{18i}$. Во вторую очередь восстанавливается V(V) во внутренней координационной сфере ГПА. Это соответствует участкам кривых $-\Delta_r H_{18i} = f(m_i)$ с относительно малым углом наклона для ГПК-2 и ГПК-3 и приблизительно постоянным значением $-\Delta_r H_{18i} \approx 300$ кДж/моль для ГПК-4 и ГПК-6 (рис. 4). Считаем, что на этих участках кривых частично восстановленная ГПК-х диссоциирует с отщеплением катиона VO_2^{2+} . На последнем этапе (при m близких к x) $-\Delta_r H_{18i}$ резко падает. Здесь происходит восстановление V(V) во внутренней координационной сфере ГПА без отщепления катиона VO_2^{2+} .

Проведены расчеты энтальпий $-\Delta_r H_{2i}$ реакции (II) окисления растворов $\text{H}_m\text{ГПК-х}$ кислородом [105, 106]. Из уравнения (XX) следует, что изменения $-\Delta_r H_{2i}$ и $-\Delta_r H_{18i}$ носят противоположный характер. При уменьшении m_i величины

$-\Delta_r H_{2i}$ для исследованных ГПК-х ($x = 1-6$) падают, и для всех ГПК-х с $x \geq 3$ имеется минимум $-\Delta_r H_{2i}$ при $m_i < 1$. Обнаружено [101], что при уменьшении m_i снижаются и скорости реакции (II), т.е. для этой реакции наблюдаются симбатные изменения ее скорости и $-\Delta_r H_{2i}$.

Последовательность окисления кислородом различных форм V(IV) в растворе H_m ГПК-х обратна последовательности восстановления V(V). В первую очередь (при больших m) с высокими, но постепенно снижающимися энтальпиями $-\Delta_r H_{2i}$ окисляется V(IV) внутри координационной сферы ГПА. При средних значениях m происходит окисление внешнесферного VO^{2+} , слабо связанного с ГПА, а образующийся V(V) входит во внутреннюю сферу ГПА. В последнюю очередь (с наименьшими $-\Delta_r H_{2i}$, равными 120–180 кДж/моль O_2) окисляется внешнесферный VO^{2+} . Образовавшийся катион VO_2^+ остается во внешней сфере ГПА. Внешнесферные катионы VO_2^+ и VO^{2+} обратимо взаимодействуют между собой с превращением в катион $V^V V^{IV} O_3^{3+}$.

Таким образом, термодимическое исследование редокс-превращений растворов ГПК-х не только подтвердило участие катионов VO_2^+ и VO^{2+} в этих процессах, но и показало, что они могут взаимодействовать между собой во внешней координационной сфере ГПА, а также доказало *полную обратимость изменений состава* ГПК-х в ходе редокс-превращений в водных растворах по реакциям (I) и (II).

4.3. Физико-химические свойства растворов ГПК-х

В разделе 2 было продемонстрировано, что окисленные растворы ГПК-х являются сложными равновесными смесями. Состав же частично восстановленных растворов еще более сложен, поскольку в них появляются ГПА с разной степенью восстановления (H_m ГПА) и катионы VO^{2+} [25]. Это серьезно затрудняет исследование изменений физико-химических свойств растворов ГПК-х в редокс-процессах. Между тем для разработки технологий двухстадийных каталитических процессов окисления (III) с участием растворов ГПК-х необходимо знать, насколько сильно в ходе реакций (I) и (II) эти свойства меняются. Детальное изучение физико-химических свойств растворов ГПК-х проведено нами на примере одного из наиболее перспективных с технологической точки зрения высокованадиевых растворов брутто-состава $H_{12}P_3Mo_{18}V_7O_{85}$ (ГПК-7), результаты представлены в работах [113, 114].

4.3.1. Плотность и вязкость растворов ГПК-х. Катализаторы окисления органических соединений кислородом по схеме (I) + (II) на основе ряда

модифицированных высокованадиевых растворов ГПК-х обладают достаточной термической устойчивостью, высокой окислительной емкостью и производительностью [115]. Физико-химические свойства таких катализаторов непрерывно меняются в ходе реакций (I) и (II). В работе [114] исследовано изменение свойств раствора $(Pd(II) + 0.25 \text{ М ГПК-7})$, используемого в качестве катализатора двухстадийного окисления кислородом бутена-1 в бутанон (метилэтилкетон) [71]. Установлено, что наибольшие значения вязкости (η), плотности (ρ) и pH этого катализатора достигаются после целевой реакции (I) при 60–90°C. Наименьшие значения этих параметров имеют место после реакции (II) при 150–160°C. Значение E , наоборот, максимально после регенерации по реакции (II) и минимально после реакции (I).

Известно, что катионы VO_2^+ весьма устойчивы в сильноокислых растворах, поэтому из них не выпадают ванадийсодержащие осадки ($V_2O_5 \cdot xH_2O$). Это подтверждается известными диаграммами $-pV = f(pH)$ [116, 117]. В ходе каталитических превращений катионы VO_2^+ восстанавливаются по реакции (I) до катионов VO^{2+} , которые образуют димерные катионы $V^{IV} V^{IV} O_3^{3+}$, также устойчивые в сильноокислой среде [118, 119]. Таким образом, именно высокая кислотность каталитической системы ($Pd + \text{ГПК-х}$) позволяет сохранять ее гомогенность в ходе редокс-превращений (I) + (II).

Плотности и вязкости исходных и восстановленных растворов ГПК-7 приведены в табл. 3 и 4 [113, 114].

Видно (табл. 4), что в исследованном интервале температур (50–90°C) величина ρ слабо увеличивается с ростом m и незначительно снижается с повышением T . Вязкость же исходных и восстановленных растворов ГПК-7 возрастает с увеличением концентрации ГПК-7 (табл. 3) и резко уменьшается с ростом T . В то же время с ростом m вязкость этих растворов становится заметно больше (табл. 4). Это объясняется присоединением H^+ -ионов к восстановленным ГПА [24], в результате чего в растворе число водородных связей становится больше. Заряды же ГПА при восстановлении в общем случае не возрастают.

Поскольку регенерацию катализатора по реакции (II) обычно проводят при 150–160°C [71], то именно для этих температур необходимо было знать значения ρ и η . Экстраполяция значений ρ^{-1} 0.25 М раствора ГПК-7 в координатах $\rho^{-1}-T^{-1}$ дает нужные величины $\rho_{150} = 1.626 \text{ г/см}^3$ и $\rho_{160} = 1.621 \text{ г/см}^3$ [114]. Температурная зависимость эффективной вязкости описывается как экспоненциальная функция (уравнение (2)) [120]:

$$\eta = k e^{E_\eta/RT}, \quad (2)$$

Таблица 3. Плотность и вязкость исходного раствора ГПК-7 при различных концентрациях и температурах ($m = 0.35$)

Концентрация ГПК-7, моль/л	Показатели	Температура, °C				
		50	60	70	80	90
0.10	Плотность, г/см ³	1.277	1.271	1.264	1.257	1.252
	Вязкость, сП	0.785	0.664	0.575	0.501	0.439
0.25	Плотность, г/см ³	1.682	1.675	1.668	1.662	1.659
	Вязкость, сП	1.794	1.384	1.115	0.928	0.787
0.30	Плотность, г/см ³	1.797	1.791	1.784	1.780	1.779
	Вязкость, сП	2.610	1.969	1.548	1.230	1.030

где E_η – кажущаяся энергия активации вязкого течения, k – коэффициент, имеющий размерность вязкости и зависящий от молекулярной природы жидкости.

Это уравнение позволяет провести линейную экстраполяцию в координатах $\lg \eta - T^{-1}$. В итоге для исходного 0.25 М раствора ГПК-7 получили $\eta_{150} \approx 0.30$ сП и $\eta_{160} \approx 0.26$ сП, а для раствора, восстановленного до $m = 6.10$, $\eta_{150} \approx 0.36$ сП и $\eta_{160} \approx 0.31$ сП (рис. 5 [113]). Таким образом, при повышении температуры с 50 до 160°C вязкость исследованных растворов снижается в ~7 раз. Величина E_η , согласно нашему расчету, равна $20.7 \pm \pm 0.7$ кДж/моль. Это заметно выше, чем величина E_η для растворов обычных электролитов [120].

Катализаторы на основе растворов ГПК-х (ГПК-7 в частности) в процессах (I) + (II) используются как при низких, так и при повышенных температурах, а сами процессы стартуют с различных значений m . Поэтому при разработке технологий каталитических процессов (III), связанных с движением, перемешиванием, выпариванием и разбавлением гомогенных катализаторов, необходимо учитывать изменения вязкости растворов ГПК-х, определяемые параметром E_η

Таблица 4. Плотность и вязкость 0.25 М раствора ГПК-7 при различных значениях m и температурах

m	Показатели	Температура, °C				
		50	60	70	80	90
0.35	Плотность, г/см ³	1.682	1.675	1.668	1.662	1.659
	Вязкость, сП	1.794	1.384	1.115	0.928	0.787
2.12	Плотность, г/см ³	1.684	1.677	1.670	1.665	1.661
	Вязкость, сП	1.966	1.502	1.202	0.987	0.879
4.22	Плотность, г/см ³	1.685	1.679	1.671	1.666	1.662
	Вязкость, сП	2.254	1.744	1.393	1.143	0.949
6.10	Плотность, г/см ³	1.686	1.680	1.673	1.667	1.663
	Вязкость, сП	2.311	1.760	1.404	1.161	0.979

уравнения (2). Важно понимать, что вышеприведенное экспериментальное значение E_η для 0.25 М раствора ГПК-7 отражает не только вклад уменьшения вязкости растворителя (воды) с повышением температуры, но и изменение констант равновесий в растворе [25].

После рассмотрения данных о существенных изменениях физико-химических свойств растворов ГПК-х в двухстадийных каталитических редокс-процессах (III) очень важно отметить, что высокованадиевые модифицированные растворы ГПК-х [70, 115] доказали свою устойчивость в циклических процессах по стадиям (I) + (II). В качестве примера в [113, 114] приведены результаты многоцикловых испытаний катализатора (Pd + 0.25 М ГПК-7) в процессе окисления бутена-1 в метилэтилкетон, МЭК (табл. 5). Отметим, что низкие концентрации палладия не оказывали практически никакого влияния на физико-химические свойства раствора катализатора.

Многоцикловое тестирование в реакциях (I) + (II) подтвердило, что состав катализатора сохраняется, а его физико-химические свойства полностью обратимы [113, 114]. В ходе этих испытаний органические примеси, остающиеся в растворе катализатора после отделения МЭК, полностью окисляются при регенерации катализатора. Сохранение гомогенности катализатора в течение 15 циклов свидетельствует о достаточной термостойкости 0.25 М раствора ГПК-7 при температурах до 160°C (см. раздел 4.3.3).

4.3.2. Электропроводность растворов ГПК-х. При проектировании опытных и промышленных установок для редокс-процессов с использованием растворов ГПК-х (например, для пилотной установки синтеза МЭК [72, 121]) очень важно знать, как по ходу процесса изменяются не только рассмотренные выше физико-химические свойства этих растворов (ρ , η , pH, E), но также и *удельная электропроводность* (χ). Однако в литературе не было данных о значениях χ для высокованадиевых растворов ГПК-х. В работе [122] на примере ГПК-7 мы впервые продемонстрировали, как изменяется χ раствора в ходе редокс-превраще-

ний (I) + (II). Были найдены величины χ для растворов [ГПК-7] при разных температурах и степенях восстановления m , а также обнаружена сильная зависимость χ от m (рис. 6) и показана связь χ с равновесным составом раствора ГПК-7.

Подтверждено, что регенерированные растворы ГПК-7 полностью восстанавливают свою электропроводность, как и другие физико-химические свойства, доказывая тем самым высокую устойчивость модифицированных ГПК-х в качестве гомогенных катализаторов окислительных процессов и перспективность их практического использования.

4.3.3. Термостойкость растворов ГПК-х. Наши исследования продемонстрировали, что все высокованадиевые растворы кеггиновских ГПК-х ($x > 2$) имеют низкую термическую устойчивость при повышенных температурах реакции (II) [121]. Например, 0.2 М раствор ГПК-4 стабилен лишь при $T < 135^\circ\text{C}$. При больших температурах он начинает выделять ванадийсодержащие осадки. Недостаточная термостойкость растворов кеггиновских ГПК-х не позволяет проводить их быструю регенерацию при повышенных температурах [123] и поэтому является *существенным недостатком* для использования этих растворов в катализе. Именно поэтому на их основе не удалось создать высокотехнологичные промышленные катализаторы для окисления органических соединений кислородом по схеме (I) + (II).

В работе [115], посвященной синтезу модифицированных растворов ГПК-х некеггиновских составов, была детально исследована и их термостойкость. Представлены многоцикловые испытания 0.25 М растворов ГПК-х в редокс-превращениях по схеме (I) + (II), где на стадии (I) ГПК-х окисляла гидразин-гидрат при 100°C , а на стадии (II) происходило ее окисление молекулярным кислородом при температурах $130\text{--}190^\circ\text{C}$ (табл. 6). Тут же для сравнения приведены данные для кеггиновского 0.2 М раствора ГПК-4.

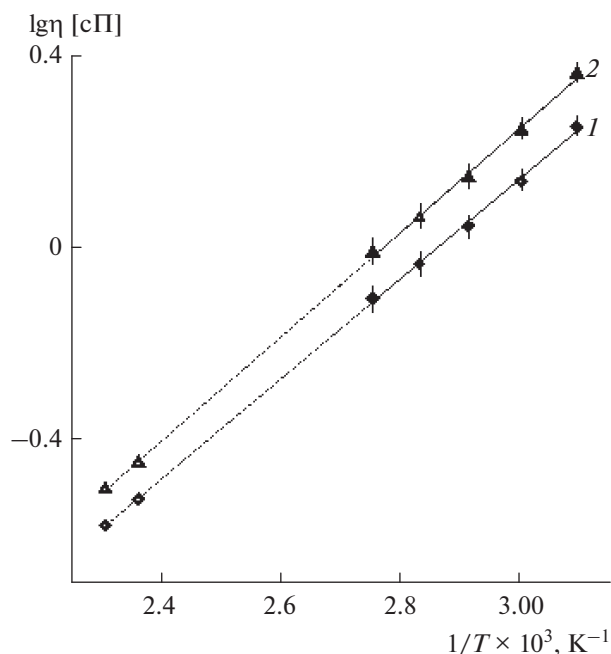


Рис. 5. Зависимость логарифма вязкости 0.25 М раствора ГПК-7 от обратной абсолютной температуры при $m = 0.35$ (1) и 6.10 (2). Рисунок 5 адаптирован из работы [113] с разрешения журнала "Applied Catalysis A: General".

Из данных табл. 6 следует, что растворы ГПК-10 и ГПК-7 устойчивы до 170 и 180°C соответственно. Это означает, что 0.25 М раствор ГПК-7 можно успешно многократно регенерировать кислородом при 170°C с сохранением его гомогенности. В то же время 0.2 М раствор ГПК-4 уже при 140°C начинает выделять ванадийсодержащие осадки. Следовательно, большее, чем $1/12$, атомное отношение $\text{P} : (\text{Mo} + \text{V})$ обеспечивает повышенную термостойкость растворов ГПК-х.

Нетрудно оценить и эффективность модифицированных растворов ГПК-х в качестве окисли-

Таблица 5. Изменения физико-химических свойств гомогенного катализатора (Pd + ГПК-7) в ходе многоциклового тестирования в процессе окисления бутена-1 кислородом в МЭК по схеме (I) + (II)

Статус катализатора	$[\text{Pd}] \times 10^3, \text{моль/л}$	$\rho_{50}, \text{г/см}^3*$	$\eta_{50}, \text{сП}^*$	$E_{25}, \text{В}^*$
Перед испытаниями	4.02	1.682	1.794	1.080
После 1 цикла	3.99	1.680	1.852	1.041
После 2 цикла	4.02	1.678	1.850	1.043
После 5 цикла	3.97	1.681	1.856	1.038
После 10 цикла	3.99	1.679	1.851	1.041
После 15 цикла	3.99	1.683	1.849	1.043

Примечание. Условия: Катализатор: $V_0 = 100 \text{ мл}$; $[\text{Pd}]_0 = 4 \times 10^{-3} \text{ М}$; $[\text{ГПК-7}] = 0.25 \text{ М}$. Реакция (I): $T = 60^\circ\text{C}$, $m_{\text{восст}} = 6.9\text{--}6.95$.

Реакция (II): $T = 160^\circ\text{C}$, $P_{\text{O}_2} = 0.4 \text{ МПа}$, $\tau = 20 \text{ мин}$ [121]; $m_{\text{окисл}} = 0.97\text{--}1.03$.

* Стартовые значения ρ , η и E измерены при $m = 0.35$, последующие — при $m \approx 1$.

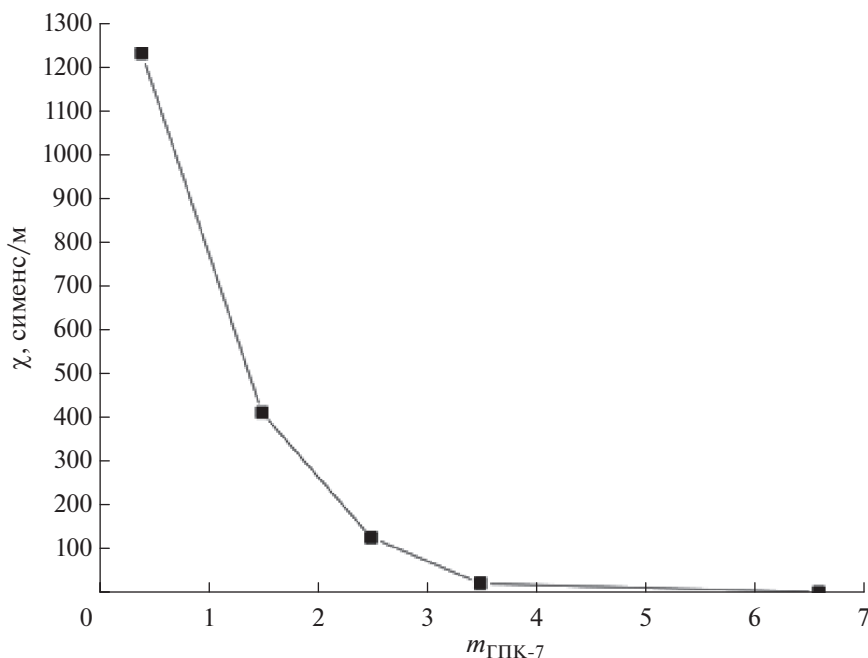


Рис. 6. Зависимость χ от степени восстановления m для 0.25 М раствора ГПК-7 при 60°C. Рисунок 6 адаптирован из работы [122] с разрешения издателя Pleiades Publishing.

теля. Так, по нашим данным, при 20-минутном окислении полностью восстановленного 0.25 М раствора ГПК-7 при 170°C ($P_{O_2} = 0.4$ МПа) концентрация V(IV) падает с 1.75 до 0.20 М, в то время как при 130°C — лишь до 0.45 М. Легко подсчитать, что производительность этого раствора после его регенерации при 170°C на 15% выше в каждом цикле (I) + (II), чем после его регенерации при 130°C. Поэтому при разработке эффективных окислительных процессов по схеме (I) + (II) регенерацию катализатора необходимо проводить при максимально возможной высокой температуре.

Таким образом, модифицированные растворы ГПК-х, устойчивые до 170°C, можно достаточно быстро регенерировать. Это открывают благоприятные перспективы создания экологических малоотходных технологий каталитического синтеза органических соединений путем эффективного окисления различных субстратов кислородом в присутствии модифицированных растворов ГПК-х.

4.3.4. Коррозионная активность растворов ГПК-х. Используемые в процессах (I) + (II) водные растворы кеггиновских ГПК-х, во-первых, имеют сильноокислительную реакцию ($pH_0 \sim 0.5$) и, во-вторых, являются довольно сильными окислителями ($E_0 \approx 1.0$ В) [25, 99]. Еще более сильные кислоты ($pH_0 < 0$) и окислители ($E_0 \approx 1.10$ В) — модифицированные растворы ГПК-х. При столь высокой кислотности и окислительной способности от

этих растворов следует ожидать значительной коррозионной активности.

Очевидно, что все этапы двухстадийного процесса (III) следует проводить в коррозионно-устойчивой аппаратуре. При этом из-за высокой температуры (около 160–170°C) наибольшая коррозионная нагрузка приходится на реактор для регенерации катализатора по реакции (II). Идеальным материалом для различных аппаратов процессов (III) был бы, по-видимому, титан, который очень мало корродирует даже в жестких окислительных средах [124, с. 114]. Однако запорную арматуру и регулирующую аппаратуру для реакторов таких процессов приходится изготавливать из нержавеющей стали.

До недавнего времени немногочисленные исследования коррозионной стойкости различных материалов ограничивались только водными растворами ГПК, не содержащими ванадия. В своей работе [125] мы постарались восполнить этот пробел за счет изучения коррозионной активности растворов Mo–V–P–ГПК-х.

Материалами для коррозионных испытаний были титан (ВТ-0), нержавеющие стали 12Х18Н10Т и 10Х17Н13М2Т, железоникелевый сплав 06ХН28МДТ, а также никелевый сплав ХН65МВ (хастеллой С). Их составы приведены в табл. 7.

Скорость коррозии указанных образцов определяли гравиметрически в присутствии 0.25 М раствора ГПК-7 [125]. Оказалось, что наименьшая

Таблица 6. Исследование термостойкости растворов модифицированных ГПК-7 и ГПК-10, а также кеггиновской ГПК-4 в циклической работе по реакциям (I) + (II) (по данным работы [115], получено разрешение на использование данных)

Концентрация и брутто-состав раствора ГПК-х	Номер цикла	Количество осадка, выпавшего из раствора ГПК-х, г, при различных температурах регенерации кислородом по реакции (II), °C						
		130	140	150	160	170	180	190
0.25 М $\text{H}_{10}\text{P}_3\text{Mo}_{18}\text{V}_7\text{O}_{84}$	1	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет
	5	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет
	10	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	0.24
	20	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	0.52
Σ , г ^а		Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	0.76
α , % ^б		0	0	0	0	0	0	0.43
0.25 М $\text{H}_{11}\text{P}_3\text{Mo}_{16}\text{V}_{10}\text{O}_{86}$	1	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	0.38
	5	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	0.95
	10	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	0.27	0.98
Σ , г ^а		Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	0.27	2.31
α , % ^б		0	0	0	0	0	0.11	0.92
0.20 М $\text{H}_7\text{PMo}_8\text{V}_4\text{O}_{40}$	1	Нет	Нет	0.24	0.96	Опыты при этих температурах не проводили		
	5	Нет	0.04	0.88	3.13			
	10	Нет	0.14	0.97	3.38			
Σ , г ^а		Нет	0.18	2.09	5.07			
α , % ^б		0	0.23	2.61	9.34			

Примечание. Условия: $V_{\text{кат}} = 50$ мл; $T_{(I)} = 100^\circ\text{C}$; время регенерации $\tau_{(II)} = 30$ мин при $P_{\text{O}_2} = 0.4$ МПа [123]. ^а Σ – общее количество V-содержащих осадков во всех циклах. ^б α – доля ванадия, потерянного раствором ГПК-х в виде осадка.

Таблица 7. Составы исследованных сталей и сплавов*

Марка стали (сплава)	Плотность, г/см	Содержание (%)			
		Fe	Cr	Ni	другие элементы
12X18H10T	~7.9	~70	17–19	9–11	Mn (≤ 2.0), Ti (0.6–0.8), Si (≤ 0.8), Cu (≤ 0.3)
10X17H13M2T	~8.0	~65	16–18	12–14	Mo (2–3), Mn (≤ 2), Si (≤ 0.8), Ti (≤ 0.7), Cu (≤ 0.3)
06XH28MДТ	7.95	~42	22–25	26–29	Cu (2.5–3.5), Mo (2.5–3), Ti (0.5–0.9), Si (≤ 0.8)
Ni-сплав ХН65МВ (хастеллой С)	9.03	4–5	14.5–16.5	~63	Mo (15–17), W (3–5), Mn (≤ 2), Si (≤ 0.8), Ti (≤ 0.7)
Титан ВТ-0	4.5	0.3	–	–	Si (0.1), другие (0.3)

* Составы сталей и никелевого сплава взяты из ГОСТа [126]. Прочерки означают, что соответствующие элементы в составе справа отсутствуют.

скорость коррозии наблюдалась для титана. Этот показатель для нержавеющей сталей и никелевых сплавов возрастала в ряду: 06XH28MДТ < 10X17H13M2T < 12X18H10T $\ll$ ХН65МВ. Согласно классификации, приведенной в [124], образцы нержавеющей сталей 06XH28MДТ и 10X17H13M2T можно отнести к 1-му классу, а образец 12X18H10T – ко 2-му классу коррозионной стойкости. Интересно, что довольно дорогой никелевый сплав хастеллой С (ХН65МВ), считающийся наиболее

коррозионноустойчивым в сильноокислых средах, оказался наименее стойким в растворах ГПК-7 и был отнесен к 4-му классу. Большая скорость коррозии сплава ХН65МВ в растворе ГПК-7 подтверждается и результатами определения Fe, Cr и Ni в растворе после коррозионного испытания; найдено, что $[\text{Fe}] \approx 0.50$ г/л, $[\text{Cr}] \approx 0.09$ г/л, $[\text{Ni}] \approx 0.44$ г/л. В то же время после испытаний нержавеющей стали 12X18H10T содержание этих металлов в растворе ГПК-7 не превышало 0.01 г/л.

Как известно, титан обладает коррозионной стойкостью в окислительных средах, к которым относятся, например, растворы $K_2Cr_2O_7$, $CuCl_2$ или $FeCl_3$ [124, с. 186, 205], а также растворы HNO_3 в широких пределах концентраций. В этих средах на поверхности металлического титана образуется прочная окисная пленка TiO_2 , состоящая из его модификаций — анатаза и рутила. При этом происходит самопассивация поверхности металла. Титан коррозионно нестойк лишь при очень низких редокс-потенциалах раствора ($E < -0.3$ В), которые в каталитических процессах с участием ГПК-х не встречаются.

Полученные в работе [125] результаты позволили признать, что растворы гомогенных катализаторов на основе $Mo-V-P$ -ГПК имеют не только уникальные физико-химические, но и своеобразные коррозионные свойства.

При реализации каталитических окислительных процессов по схеме (I) + (II) в присутствии растворов ГПК-х необходимо использовать коррозионностойкую аппаратуру. Наиболее стойким материалом в таких средах является титан. Поскольку этот металл не усиливает коррозию контактирующих с ним нержавеющих сталей, то стали 06ХН28МДТ и 10Х17Н13М2Т вполне пригодны для изготовления отдельных узлов установок для процессов (III).

5. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ПРИСУТСТВИИ РАСТВОРОВ ГПК-х

Растворы $Mo-V-P$ -ГПК зарекомендовали себя в качестве высокоэффективных катализаторов различных окислительных процессов. Их можно использовать как в составе многокомпонентных катализаторов, так и в однокомпонентном варианте.

5.1. Низкотемпературное окисление CO в CO_2 в присутствии гомогенного двухкомпонентного катализатора $Pd(II) + ГПК-х$. Гетерогенный вариант системы

Процесс окисления CO в CO_2 был детально изучен в 1980-х гг. [127–132]. Удалось создать эффективную двухкомпонентную каталитическую систему на основе комплекса $Pd(II)$ и растворов кеггиновских ГПК-х ($x = 3–4$), в присутствии которой оксид углерода количественно окислялся в CO_2 при низких (комнатных) температурах. Новый гомогенный катализатор выгодно отличался от существующих гетерогенных катализаторов (гопкалитов), используемых для низкотемпературной очистки воздуха от CO (в частности, в противогаражах), поскольку гопкалиты не могут работать во влажной атмосфере, где их активность очень быстро падает.

Детальное исследование кинетики гомогенного окисления CO в CO_2 в присутствии каталитической системы $Pd(II) + ГПК-х$ позволило установить зависимость механизма реакции от значения E раствора ГПК-х. Реакция в такой системе протекает через дипалладиевые комплексы $Pd(I)$, образование которых обеспечивает возможность реализации быстрого (слитного) маршрута реакции, в котором перенос двух электронов с CO на дипалладиевый комплекс происходит синхронно с переносом электрона с Pd на ГПК. Была показана возможность регулирования активности каталитической системы [129, 132].

Итогом этих работ стало создание активного при комнатных температурах гомогенного катализатора окисления CO в CO_2 , представляющего собой водный раствор $Pd(II) + ГПК-х$ [133]. Однако у него был недостаток, заключавшийся в невысокой окислительной емкости раствора, напрямую зависящей от концентрации в нем $V(V)$. Так, в 0.2 М растворе ГПК-4 концентрация $V(V)$ равна только 0.8 М. В этой связи следует заметить, что высокованадиевые модифицированные растворы ГПК-х, в которых удалось создать концентрации $V(V)$ от 1.75 до 2.5 М, в то время еще разработаны не были.

Кроме того, в ходе исследования выявился и еще один недостаток двухкомпонентной каталитической системы [133] — это недостаточная стабильность палладия в растворе. Дело в том, что окисление CO происходит в комплексе палладия, который при этом восстанавливается и тут же окисляется ГП-кислотой. Таким образом, в ходе реакции (I) происходит постепенное восстановление раствора ГПК-х, значение E снижается и с некоторого момента становится настолько низким, что восстановленный палладий уже не может быть окислен раствором ГПК-х. В итоге это приводит к постепенному выпадению Pd из раствора катализатора в виде металла (зеркала). Даже последующая регенерация катализатора кислотом по реакции (II), при которой значение E сильно возрастает, не позволяет полностью вернуть палладий в раствор. Поэтому активность гомогенного катализатора при эксплуатации постепенно снижается.

Для решения этой проблемы были проведены исследования по созданию гетерогенного катализатора ($Pd + ГПК-х$) [134, 135]. Опробован ряд носителей, лучшие результаты были достигнуты на катализаторе $(Pd + ГПК-х)/SiO_2$. Доказано, что в случае гетерогенного катализатора механизм окисления CO аналогичен таковому для гомогенного катализатора. Реакция протекает только в присутствии влажного газа, т.е. когда на поверхности гетерогенного катализатора образуется пленка воды, в которой растворяется ГПК-х и происходит окисление CO . Новый нанесенный катализа-

тор (Pd + ГПК-х)/SiO₂ для низкотемпературного окисления СО кислородом, работающий в условиях высокой влажности очищаемых газов, был запатентован [136]. Гетерогенный катализатор, как и ожидалось, обладает более высокой стабильностью, однако скорость реакции в его присутствии заметно ниже, чем в растворе.

5.2. Окисление низших олефинов (C₂–C₄) в карбонильные соединения в присутствии гомогенной двухкомпонентной каталитической системы Pd(II) + ГПК-х. МЭК-процесс

Реакция окисления этилена в ацетальдегид в присутствии гомогенного катализатора Pd(II) + ГПК-х была *первой* реакцией, в которой в начале 1970-х гг. растворы ГПК-х были использованы в качестве обратимо действующих окислителей (см. Введение) [16]. Этот высокоселективный (>98%) процесс был весьма перспективен, он даже вышел на опытно-промышленные испытания на Омском заводе СК в середине 1970-х гг. Однако несовершенство применяемых в то время растворов ГПК-х (низкие концентрации ванадия, высокое содержание сульфатов и неэффективная регенерация) не позволило реализовать процесс окисления этилена в промышленности. Тем не менее, детальное изучение механизма этой реакции в растворах ГПК-х [62, 88, 137] положило начало фундаментальному подходу к исследованию широкого круга реакций окисления в их присутствии.

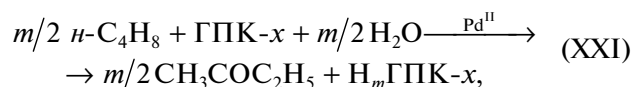
Следует отметить, что гомогенная каталитическая система Pd(II) + ГПК-х оказалась очень эффективной и при окислении пропилена в ацетон, которое протекает быстро с селективностью выше 99%. Данные по кинетике реакции представлены в работе [138].

Наиболее продвинутой разработкой по использованию растворов ГПК-х в окислительном катализе стал процесс окисления *n*-бутиленов в метилэтилкетон, так называемый МЭК-процесс. Он отчасти повторил судьбу ацетальдегидного процесса, когда в конце 1987 года вышел на опытно-промышленные испытания на Омском заводе СК [139]. Активность катализатора оказалась очень высокой, однако его стабильность была недостаточной. Сульфатсодержащие растворы низкованадиевых ГПК-х (в основном ГПК-4) и их кислых солей в ходе эксплуатации выделяли осадки, содержащие ванадий и приводящие к падению производительности гомогенного катализатора Pd(II) + ГПК-х. Осадки постепенно забивали узлы опытной установки синтеза МЭК, и стало понятно, что катализатор такого состава не может быть рекомендован для создания промышленной технологии синтеза МЭК. Требовалось кардинально изменить состав раствора ГПК-х

для обеспечения высокой стабильности и производительности катализатора.

Вернуться к МЭК-процессу нам удалось только в начале 2000-х гг., когда был разработан способ синтеза модифицированных (некеггиновских) высокованадиевых растворов ГПК-х [70, 115]. Концентрация V(V) в новых растворах достигала значений 2.5 М, в 2.5–3 раза превышая ее значения в тех растворах, которые раньше были использованы в пилотных испытаниях МЭК-процесса. Термическая же стабильность ряда модифицированных растворов оказалась очень высокой [115], по нашему мнению, вполне достаточной для обеспечения эффективности гомогенного катализатора Pd(II) + ГПК-х. Наличие новых, перспективных растворов ГПК-х позволило нам возобновить на их основе работы по совершенствованию двухстадийной технологии синтеза МЭК.

Взрывобезопасность МЭК-процесса обеспечивалась тем, что реакции (XXI) и (II), в сумме составляющие каталитическую реакцию (III), проводили в *двух разных реакторах* при разных условиях.



В реакции (XXI) газообразные *n*-бутилены реагировали с раствором катализатора (Pd + ГПК-х) в *бутиленовом реакторе* при 50–60°C. Восстановленный на *m* электронов катализатор вместе с МЭК поступал в отпарную колонну, где из него отпаривали водный азеотроп МЭК-сырца. Далее восстановленный катализатор в *воздушном реакторе* окисляли по реакции (II) кислородом воздуха с регенерацией ГПК-х при 170°C и $P_{\text{O}_2} = 0.4$ МПа. Таким образом, в нестационарном двухстадийном каталитическом процессе синтеза МЭК путем окисления *n*-бутиленов кислородом ГПК-х, являясь *обратимо действующим окислителем*, фактически играла роль катализатора.

Реакции (XXI) и (II) являются сложными, состоящими из ряда элементарных стадий. Детальное их изучение позволило установить, что кинетика и механизм реакции (XXI) в присутствии катализаторов Pd(II) + ГПК-х с кеггиновскими и модифицированными растворами одинаковы [140, 141]. Те же выводы относятся и к протеканию реакции (II) на обоих катализаторах. Сделанное сопоставление дало возможность использовать многочисленные данные по кинетике реакций (XXI) и (II), полученные ранее на кеггиновских катализаторах, для технологических расчетов, относящихся к новым, модифицированным катализаторам.

Селективность нового катализатора в реакции (XXI) высока и составляет, как и ранее, 97–98%. А такие параметры МЭК-процесса, как

производительность, срок службы и физико-химические свойства катализатора $\text{Pd(II)} + \text{ГПК-х}$, целиком и полностью определяются составом модифицированного раствора ГПК-х. Детали оптимизации МЭК-процесса отражены в патентах [142–144]. Производительность новых катализаторов возросла почти в 6 раз (до $180 \text{ г}_{\text{МЭК}} \text{ Л}_{\text{кат}}^{-1} \text{ ч}^{-1}$) по сравнению с катализаторами на основе кеггиновских ГПК-х [139]. Изменение состава ГПК-х позволило добиться существенного повышения термостойкости катализатора $\text{Pd} + \text{ГПК-х}$ при всех рабочих температурах: от $40\text{--}60^\circ\text{C}$ в бутеновой реакции (XXI) и до $160\text{--}180^\circ\text{C}$ на стадии регенерации катализатора по реакции (II).

Итогом нашего исследования стала разработка новой малоотходной двухстадийной технологии синтеза МЭК [143, 144], которая призвана обеспечить высокую экономичность и экологичность промышленного производства МЭК.

Для отработки малоотходной технологии МЭК-процесса на новых катализаторах на базе ООО “Синтез-Инжиниринг” (Нижегородская область, г. Дзержинск) была создана опытно-промышленная установка производительностью до 110 т МЭК в год. В установке реализована усовершенствованная технологическая схема, использованы измененные (по сравнению с опытными работами 1987 г.) конструкции аппаратов, позволяющие обеспечить оптимальные режимы на всех стадиях процесса.

Малоотходным является также новый метод получения модифицированных растворов ГПК-х, реализованный на катализаторной фабрике при опытно-промышленной установке синтеза МЭК для получения катализатора $\text{Pd(II)} + \text{ГПК-х}$ [73]. Для полного заполнения пилотной установки было наработано 1350 л раствора катализатора. Схема установки представлена в работе [72], там же обсуждаются отдельные узлы установки и основные результаты испытаний.

В итоге, гомогенный катализатор на основе модифицированных ГПК-х продемонстрировал в МЭК-процессе высокую производительность и термостойкость. Тем не менее, остались вопросы к устойчивости палладия в растворе катализатора, поскольку его стабилизаторы [143, 144] в ходе длительной эксплуатации постепенно окислялись на этапе регенерации ГПК-х кислородом при 170°C . Однако, на наш взгляд, проблема устойчивости палладия в растворе катализатора является разрешимой при обеспечении четкого контроля степени восстановления ГПК-х в бутеновой реакции (XXI). Нельзя допускать перевосстановления раствора ГПК-х. Завершение реакции (XXI) при $t \leq 6$, когда значение E раствора катализатора еще довольно высокое ($\sim 0.8 \text{ В}$), обеспечит удержание палладия в растворе и без его стабилизатора.

5.3. Окисление алкилфенолов бензольного и нафталинового рядов в соответствующие пара-хиноны в присутствии растворов ГПК-х (однокомпонентные каталитические системы)

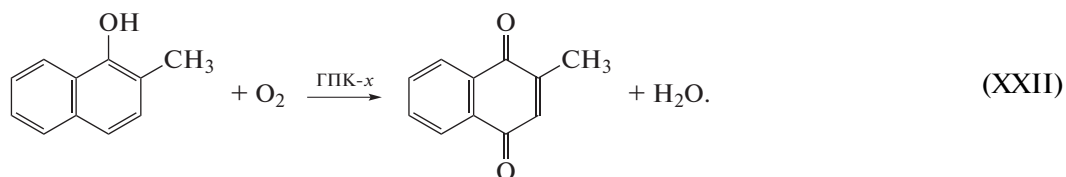
5.3.1. Окисление 2-метилнафтола-1 в 2-метил-1,4-нафтохинон (витамин K_3). Разработка промышленной технологии “Викасиб” синтеза витаминов группы К. Менадион (МД, 2-метил-1,4-нафтохинон, витамин K_3) является родоначальником всех витаминов группы К: из него получают викасол — водорастворимую форму витамина K_3 , витамины K_4 и K_1 . МД в виде викасола широко применяют в медицинской практике для лечения многих заболеваний, а также в животноводстве для повышения продуктивности всех видов животных [145].

Основной способ промышленного получения МД — некаталитическое окисление 2-метилнафталина (МН) хромовой смесью с использованием 5-кратного избытка CrO_3 [146]. Производство витамина K_3 по этой технологии неэкологично вследствие обилия сточных вод, содержащих токсичные соединения хрома, смолы и кислоты. Производство также и неэкономично, поскольку МН — это труднодоступное сырье, а селективность целевой реакции не превышает 50%. Предложен ряд альтернативных способов синтеза МД, однако все они не более эффективны, чем существующий промышленный метод. К их недостаткам относятся многостадийность синтеза и неэкологичность.

В начале 1990-х гг. в ИК СО РАН была начата работа по использованию растворов ГПК-х в качестве катализаторов окисления 2-метилнафтола-1 в МД кислородом с целью создания новой малоотходной технологии синтеза витамина K_3 . На первом этапе работа велась совместно с коллегами из НИОХ СО РАН (г. Новосибирск).

В наших исследованиях показано, что наиболее селективными из всех существующих способов синтеза МД являются те, которые основаны на каталитическом окислении кислородом не 2-метилнафталина, как в промышленности, а другого субстрата — 2-метилнафтола-1 (2МН1). В качестве катализаторов были использованы кеггиновские растворы ГПК-х общей формулы $\text{H}_3 + x \text{PV}_x\text{Mo}_{12-x}\text{O}_{40}$ ($x \leq 4$) [89, 147–150]. Следует отметить, что, в отличие от МН, 2МН1 — вполне доступное сырье, его можно получить метилированием нафтола-1 [151]. Этот способ, также разработанный в ИК СО РАН, был применен нами для наработки сырья.

Суммарный каталитический процесс окисления 2МН1 кислородом в МД в присутствии растворов ГПК-х описывается уравнением (XXII). Процесс осуществляли в *двухстадийном* варианте, при котором стадии окисления субстрата и регенерация ГПК-х кислородом протекали в разных условиях и разных реакторах.



Окисление 2МН1 проводили в двухфазной системе: водный раствор ГПК-х и раствор Su и продуктов реакции в не смешивающемся с водой органическом растворителе. Реакцию вели в отсутствие O_2 (в инертной атмосфере). Продукты реакции отделяли от катализатора путем разделения фаз, после чего катализатор регенерировали кислородом по реакции (II) [123] и использовали на следующем каталитическом цикле.

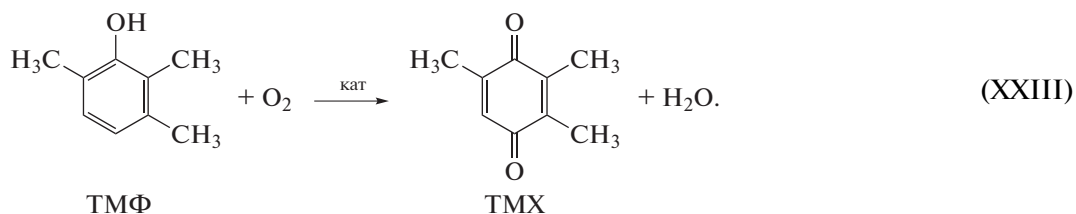
Результаты, полученные при изучении процесса окисления 2МН1 в МД в растворах ГПК-х [89, 147–150], позволили нам создать новую малоотходную технологию “Викасиб” (Викасол сибирский) синтеза витаминов группы К. Основные этапы этой технологии были запатентованы в 1994 году [147], после чего в течение ряда лет мы продолжали совершенствовать все ее стадии. Тем не менее, в присутствии кеггиновских ГПК-х так и не удалось добиться селективности катализаторов в целевой реакции свыше 83%. Только после того, как были предложены способы синтеза модифицированных растворов ГПК-х [70, 115], мы получили гораздо более эффективные катализаторы. Именно на основе растворов модифицированных ГПК-х был разработан новый способ окисления 2МН1 в менадион — ключевой стадии технологии “Викасиб” [22].

В ходе оптимизации процесса синтеза МД было установлено, что лучшие параметры реакции обеспечивают ГПК-х, содержащие не менее 6 атомов ванадия в своем составе (т.е. при $[\text{V}] \geq 1.2 \text{ М}$), при суммарном молярном отношении ГПК-х : 2МН1 ≥ 2.5 . Для снижения вероятности побочных радикальных процессов целевую реакцию следует проводить в инертной атмосфере, так как на воздухе селективность (S) уменьшается на 8–10%.

Увеличение концентрации уксусной кислоты в системе до 15 об. % способствует некоторому росту селективности реакции окисления 2МН1 в МД, которая в оптимальных условиях достигает 90% [22].

Новый каталитический двухстадийный способ получения МД по реакции (XXII) в растворах ГПК-х перспективен для создания высокоэкологичной технологии “Викасиб” производства витаминов группы К [22, 150]. Основные элементы этой технологии [147] были отработаны нами совместно с коллегами из НИОХ СО РАН в пилотном варианте в 1994 г. на базе опытной установки НИОХ. Во время этих испытаний окисление 2МН1 проводили в присутствии кеггиновских ГПК-х. Было синтезировано более 1 кг МД высокой чистоты ($> 98\%$), из которого в лабораторном масштабе в ИК были наработаны опытные партии викасола (водорастворимой формы витамина K_3) по методике [152] и диацетата менадиола (витамина K_4) [153]. Полученные по этой технологии викасол и витамин K_4 прошли биологические испытания в животноводческих отраслях сельского хозяйства Новосибирской области и Алтайского края (1993–1999 гг.). На основании результатов испытаний был выдан *сертификат*, разрешающий использовать викасол (технология “Викасиб”, ИК СО РАН) в кормлении сельскохозяйственных животных.

5.3.2. Окисление 2,3,6-триметилфенола в 2,3,5-триметил-1,4-бензохинон — ключевой полупродукт синтеза витамина Е. В многостадийном синтезе витамина Е ключевым полупродуктом является 2,3,5-триметил-1,4-бензохинон (ТМХ). Как правило, его получают окислением 2,3,6-триметилфенола (ТМФ). Известно много способов каталитического окисления ТМФ кислородом в жидкой фазе по реакции (XXIII) [154]:



В промышленных способах, предложенных в 1970–1980-х гг., реакцию (XXIII) осуществляли гомогенно. Катализатором служила хлорная медь (CuCl_2), а растворителем была водно-органиче-

ская смесь из диметилформамида (ДМФ), моноглима или ацетона [155]. При этом ДМФ выполнял функции как растворителя ТМФ и ТМХ, так и стабилизатора восстановленной формы катали-

затора (CuCl) в растворе. Во многих патентах применялся тот же катализатор в комбинации с водно-органическими смесями различных растворителей и комплексообразователей, обеспечивавших гомогенность системы [156–158]. Следует заметить, что селективность указанных методов не превышает 80%, а катализаторы имеют ряд недостатков, главный из которых — их способность хлорировать часть ТМХ в экологически опасные хлорхиноны.

Основным усовершенствованием в современных промышленных способах реализации реакции (XXIII) явилось использование двухфазных систем, впервые осуществленное фирмой “Mitsubishi” в 1987 г. [159]. Этот процесс предусматривал использование того же катализатора (CuCl_2) в водном растворе с добавками MCl и NH_4Cl . Его применяли в сочетании с органическим растворителем (алифатическим спиртом $\text{C}_4\text{—C}_{10}$), в котором находились ТМФ и ТМХ. В этом случае продукты реакции отделяли от катализатора простым разделением фаз. Способ обеспечивал селективность до 96%.

В последующих патентах различались составы органических растворителей, но составы катализаторов принципиальных изменений не претерпели [160, 161]. Следовательно, в новых процессах упростился только метод отделения продуктов реакции от катализатора, а хлорирующая способность и невысокая активность катализатора в целевой реакции остались прежними. Казалось, что исчерпаны все возможности оптимизации катализатора, поскольку для устранения его хлорирующей способности требовалось значительно снизить концентрацию ионов хлора в растворе, но это привело бы к полной потере его активности, так как в отсутствие большого избытка ионов хлора Cu^{2+} -ионы теряют окислительные свойства [162] и не могут катализировать реакцию (XXIII).

Однако в начале 1990-х гг. наметился альтернативный путь реализации реакции (XXIII), когда были предложены способы окисления ТМФ в ТМХ, в которых в качестве катализаторов использовались растворы кеггиновских ГПК-х ($1 \leq x \leq 6$) или их кислых солей [163–165]. В частности, в работах сотрудников ИК СО РАН [164, 165] гомогенную реакцию проводили в 75–90%-ной водной уксусной кислоте при 20–70°C в атмосфере кислорода. Концентрацию ГПК-х варьировали в интервале 0.005–0.05 моль/л, а мольное отношение ТМФ/ГПК-х — в интервале 4–40. Лучшие результаты получены в присутствии ГПК-4 ($S \approx 86\%$) [164]. Продукты реакции отделяли экстракцией CCl_4 , а катализатор после регенерации применяли повторно (4 цикла). К ограничениям этого способа, кроме невысокой селективности, можно отнести сложность отделения катализатора и воспроизведения его состава от цикла к циклу.

Важно отметить, что, несмотря на умеренную селективность, катализаторы на основе ГПК-х не давали продуктов хлорирования и имели высокую начальную активность. Именно этим предложенный в патенте [164] уксуснокислый метод окисления ТМФ по уравнению (XXIII) заинтересовал нас с точки зрения оценки реальной возможности его оптимизации.

В итоге нашего исследования был разработан эффективный двухстадийный способ проведения реакции (XXIII) [166], в котором недостатки процесса с использованием уксусной кислоты удалось преодолеть применением двухфазной системы (водный раствор ГПК-х + раствор Su в органическом растворителе) в атмосфере O_2 (при $P_{\text{O}_2} = 0.1$ МПа, а также под давлением до $P_{\text{O}_2} = 1.1$ МПа). В первом варианте для окисления ТМФ в таких системах были использованы растворы ГПК-х структуры Кеггина.

Проведение реакции (XXIII) в среде несмешивающихся растворителей с последующей регенерацией катализатора на отдельной стадии при температурах до 150°C и давлении кислорода 0.4 МПа позволило решить проблему сильного недоокисления соли ГПК-4 в способе [164]. Более глубокая регенерация катализатора обеспечила рост S до 96%, однако вопрос о невысокой производительности в присутствии кеггиновских ГПК-х остался. Кроме того, эти растворы были недостаточно стабильны при высоких температурах (на этапе регенерации), поэтому при многоциклового эксплуатации в них постепенно накапливались ванадийсодержащие осадки.

Гидролитически устойчивые и технологичные катализаторы окисления ТМФ в ТМХ [21] были созданы после разработки методов синтеза растворов модифицированных ГПК-х некеггиновских составов [70, 115]. Высокие концентрации ванадия в растворах модифицированных ГПК-х обеспечили большие значения E [115], что позволило существенно улучшить производительность реакции (XXIII). Новые катализаторы успешно прошли испытания на устойчивость в широком интервале концентраций (0.1–0.35 моль/л), они сохраняли свою гомогенность на всех этапах двухстадийного процесса окисления ТМФ по реакции (XXIII) [167–169].

Установлено, что природа органического растворителя сильно влияет на селективность катализатора. При вариации различных растворителей S убывала в ряду: n -спирты > n -карбоновые кислоты > их сложные эфиры > кетоны > простые эфиры. Лучшие значения S (>98%) получены в присутствии первичных неразветвленных спиртов $\text{C}_5\text{—C}_{12}$ [166].

Максимальных значений S (98.5–99.5%) и производительности катализатора ($600\text{—}800 \text{ г}_{\text{ТМХ}} \text{ Л}_{\text{кат}}^{-1} \text{ ч}^{-1}$)

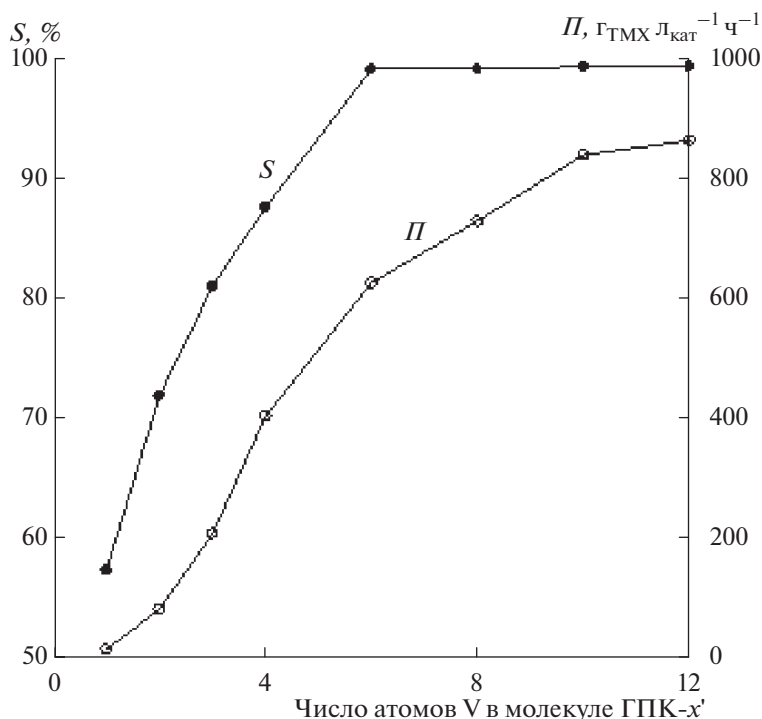


Рис. 7. Зависимость селективности (S) и производительности (Π) катализатора окисления ТМФ в ТМХ от числа атомов ванадия в составе модифицированной ГПК-х' [166]. Условия: 60°C , атмосфера O_2 ; $[\text{ГПК-х}'] = 0.2 \text{ M}$; органический растворитель — $n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$. Рисунок 7 адаптирован из работы [166] с разрешения журнала «Катализ в промышленности».

удалось достигнуть с модифицированными 0.2 M растворами ГПК-х, концентрация ванадия в которых находилась в интервале $1.2\text{--}2.4 \text{ M}$ (рис. 7, по данным работы [166]).

Возможность окисления восстановленных модифицированных растворов ГПК-х при температурах до 170°C обеспечивает их быструю глубокую регенерацию, что при высокой концентрации V(V) в растворе гарантирует сохранение селективности реакции до 99.5% на последующих циклах. Образцы модифицированных катализаторов были испытаны в $45\text{--}50$ циклах, их селективность и производительность не менялись [166, 169].

В работе [170] были детально проанализированы различные технологические варианты использования растворов ГПК-х в реакции (XXIII): одностадийный гомогенный уксуснокислый способ окисления ТМФ [164] и двухфазный двухстадийный способ [21]. Доказана эффективность двухфазного варианта, обеспечивающего высокие показатели S (до 99.5%) и производительности катализатора ($>600 \text{ гТМХ л}_{\text{кат}}^{-1} \text{ ч}^{-1}$).

Селективность катализатора в реакции (XXIII) определяется относительно скоростями основного и побочных превращений (рекомбинация радикалов) на отдельных этапах реакции. Для быстрого переноса 4-х электронов с молекулы ТМФ на окислитель необходимо, чтобы редокс-

потенциал раствора ГПК-х оставался высоким в ходе всей целевой реакции. Это обеспечивается повышенной концентрацией ГПК-х ($\geq 0.2 \text{ M}$) и ее избытком по отношению к Su. Установлено, что при этих условиях E раствора ГПК-х в ходе реакции всегда остается заведомо больше 0.85 V (относительно НВЭ) [169].

Для реакции (XXIII) каталитические системы на основе растворов модифицированных ГПК-х имеют самые лучшие показатели селективности и чистоты продукта по сравнению со всеми известными способами. Важно, что высокая чистота получаемого ТМХ может значительно увеличить эффективность последующих стадий синтеза витамина Е и облегчит его выделение. Поэтому разработанный нами метод [21] перспективен для использования в новой экологичной технологии синтеза витамина Е.

Избыток ГПК-х по отношению к ТМФ не является недостатком предлагаемого процесса [21], поскольку растворы на основе модифицированных ГПК-х обладают высокой гидролитической и термической стабильностью и способны долгое время (по нашим данным — несколько месяцев) работать без потери активности и производительности. Необходимо только очень аккуратно обращаться с этими растворами, не допуская их концентрирования и перегрева, тщательно собирать даже малые порции раствора ГПК-х при

разделении фаз после целевой реакции. Правильная эксплуатация модифицированных растворов ГПК-х откроет широкие перспективы их длительного, многоциклового применения в качестве катализаторов не только для окисления ТМФ в ТМХ, но и в других окислительных процессах.

5.3.3. Окисление диалкилфенолов в соответствующие пара-бензохиноны. 1,4-Бензохиноны, обладающие несколькими реакционными центрами (C=C и C=O), могут участвовать в различных реакциях, таких как аминирование, ацилирование, алкилирование, арилирование, а также циклоприсоединение, образуя молекулы сложной структуры [171]. Интересующие нас диалкилбензохиноны (ДАБХ) также способны вступать в эти реакции, поэтому они широко используются в качестве предшественников для получения различных природных и синтетических соединений — лекарств и физиологически активных веществ. Например, 2,6-диметил-1,4-бензохинон (ДМХ) является предшественником для синтеза кемпанов (тетрациклических дитерпенов) и их производных [172–174], имеющих применение в качестве инсектицидов [175]. Диполярные соединения, такие как мезитонитрил *N*-оксид и азометинил, вступают в реакции циклоприсоединения по связи C=C хинонов с образованием производных изоксазолина [176] и изоиндола [177]. Подобным реакциям 1,3- и 1,4-диполярного циклоприсоединения уделяется особое внимание в органическом синтезе, поскольку они позволяют получать пяти- и шестичленные гетероциклы в одну стадию. Авторы [178] показали, что диметил-1,4-бензохиноны взаимодействуют с аллилтриметилсиланом в присутствии $\text{Bi}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3$, образуя аллилзамещенные гидрохиноны с селективностью 85–90%. Производные бензофурана, кислородсодержащего аналога индола, синтезированы авторами [179] при взаимодействии ДАБХ с 1,3-дикарбонильными соединениями в присутствии $\text{Cu}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$ в качестве катализатора.

В ряду важных ДАБХ следует упомянуть ди-*трет*-бутил-1,4-бензохинон (ДТХ), который является полупродуктом синтеза разнообразных парфюмерных и фармацевтических препаратов [180], а получаемый из него 2,6-ди-*трет*-бутил-1,4-гид-

рохинон — высокоэффективный антистаритель и антиоксидант [181].

Легкость восстановления хинонов до гидрохинонов открывает возможность их применения в качестве окислителей и дегидрирующих агентов. Так, авторы работ [182, 183] описали метод редокс-конденсации в присутствии метилбензохинона, позволяющий превращать третичные спирты в соответствующие эфиры с почти полной инверсией конфигурации. Кроме того, ДАБХ имеют много потенциальных применений в составе амперометрических сенсоров и фоторефрактивных систем [184, 185]. Синтетический потенциал ДАБХ обширен, поэтому они и привлекли наше внимание.

В начале 2000-х гг. мы начали исследовать возможность создания эффективных способов окисления 2,6-диалкилфенолов (ДАФ) в соответствующие 2,6-ДАБХ на примере 2,6-диметил- и 2,6-ди-*трет*-бутилфенолов. Продукты этих реакций важны, но труднодоступны, их рыночная стоимость довольно высока. Поэтому поиск недорогих методов синтеза ДМХ и ДТХ был весьма актуален.

Сегодня наиболее распространены те методы, в которых синтез ДАБХ осуществляют путем каталитического окисления соответствующего ДАФ кислородом. Известно немало катализаторов таких реакций [186–191], однако у всех есть недостатки. Главными из них являются неустойчивость катализаторов к окислению, неполная регенерируемость, неполнота превращения субстрата, трудности выделения целевого продукта и неэкологичность (наличие отходов тяжелых металлов).

Нашей целью было найти каталитическую систему, подходящую для разработки промышленных способов двухстадийного жидкофазного окисления ДАФ в ДАБХ кислородом по реакциям (XXIV) + (II). Критериями выбора оптимального катализатора реакции (XXIV) были высокая селективность, достаточная активность, технологичность использования и экологическая безопасность. Целевую реакцию осуществляли в *двухфазной системе* (водный раствор ГПК-х + раствор Su и продуктов реакции в органическом растворителе).

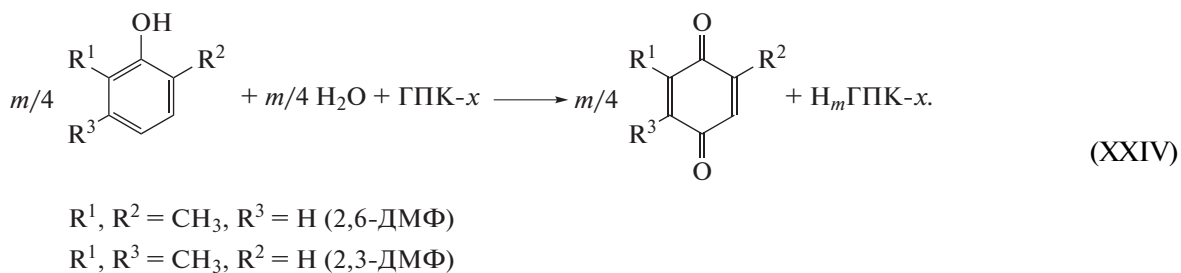


Таблица 8. Влияние природы органического растворителя на селективность катализатора окисления ДМФ в ДМХ (по данным работы [192], получено разрешение на использование данных)

Номер цикла*	Органический растворитель	<i>S</i> , %
1	Трихлорэтилен	85.3
2	Хлороформ	55.6
3	Октанол-1	57.7
4	<i>n</i> -Амилацетат	62.5
5	Октанон-2	59.8
6	Каприловая кислота	72.0
7	<i>m</i> -Ксилол	46.6
8	Толуол	49.3
9	Бензиловый спирт	41.9
10	3-Фенилпропанол	48.7
11	Ундекановая кислота	37.6

Примечание. Условия реакции: 60°C, атмосфера CO₂; [Co_{0.5}H₆PMo₈V₄O₄₀] = 0.3 М; [НОАс] = 15 об. %; [Co_{0.5}ГПК-4]/[ДМФ] = 7.5; время реакции 1 ч; конверсия 100%. * Все эксперименты проведены на одном и том же образце катализатора, регенерированном в каждом цикле по реакции (II) [194].

В наших первых работах [192, 193] (с использованием кеггиновских ГПК-х) показано, что в двухфазных системах в присутствии растворов ГПК-х можно с довольно высокой селективностью (до 85%) окислять ДАФ в соответствующие ДАБХ. Регенерацию катализатора кислородом проводили отдельно при температурах до 145°C [194].

Было установлено, что природа органического растворителя (ОР), состав ГПК-х, молярное отношение ГПК-х к субстрату, температура и концентрация уксусной кислоты в системе влияют на селективность целевой реакции [192, 193]. Особенно сильно *S* окисления ДАФ в ДАБХ зависит от природы ОР, являющегося компонентом двухфазной каталитической системы. Это подтверждают данные табл. 8 и 9 для ДМХ и ДТХ соответственно. Побочными продуктами таких реакций являются дифенохиноны и смолы различных составов.

В окислении ДМФ наибольшее значение *S* (85%) достигается при использовании трихлорэтилена (табл. 8), тогда как для окисления ДТФ лучшим растворителем оказался толуол (табл. 9) [192]. В его присутствии *S* составляет 77%. Из данных табл. 9 видно, что при замене неполярных или слабо полярных растворителей на полярные (спирты) селективность катализатора окисления ДТФ падает до 20%.

Природа ОР сильно влияет не только на *S* катализатора, но и на его активность. Об этом можно судить по времени полного превращения субстрата, например, ДТФ (табл. 9). Подобрав оптимальный растворитель, можно увеличивать активность и се-

лেকтивность каталитической системы (ГПК-х + ОР). При этом молекулы подходящих растворителей избирательно сольватируют “лишние” реакционные центры молекулы Su, подавляя побочные реакции с участием свободных радикалов, образующихся на промежуточных стадиях процесса (XXIV). Одновременно с этим растворяет, вероятно, наилучшим образом ориентирует молекулы субстрата относительно водной фазы с катализатором, обеспечивая ускорение целевой реакции (перенос электронов от Su на ГПК-х), протекающей на границе раздела фаз. Поэтому правильный подбор ОР — эффективный метод регулирования активности и селективности двухфазной каталитической системы (ГПК-х + ОР).

Реакции окисления ДМФ и ДТФ, как и реакции окисления других фенолов, протекают по радикальному механизму [195], первым этапом которого является образование феноксильного радикала, обладающего высокой реакционной способностью. Поэтому при окислении ДАФ помимо основной реакции могут идти побочные реакции димеризации этого радикала и дальнейшей полимеризации. Чтобы увеличить выход целевого хинона, потребовалось подобрать такие условия, которые обеспечивали бы скорость основной реакции, достаточную, чтобы снизить вклад побочных превращений. Мы показали [192, 193], что это достигается оптимизацией состава двухфазной каталитической системы (ГПК-х + ОР) и условий проведения реакции.

Так, было установлено, что в присутствии кислорода селективность катализатора падает на 30–40%, поскольку O₂ инициирует побочные радикальные процессы. Поэтому суммарный каталитический процесс проводили нестационарно, в два этапа (XXIV) + (II), исключая присутствие O₂ на стадии окисления фенолов раствором ГПК-х.

Введение катионов в раствор ГПК-х уменьшает его кислотность, но повышает скорость регенерации раствора по реакции (II) [101]. По этой причине в окислении ДАФ были исследованы не только свободные ГПК-х, но их кислые соли. Оказалось, что замещение одного протона в молекуле ГПК-х катионом M^{z+} снижает селективность катализатора. Это показано, например, для кислых солей ГПК-4 в реакции окисления ДМФ [193]. Из полученных данных следует, что селективность солей ГПК-4, содержащих катионы Co²⁺, Mg²⁺, Al³⁺, Mn²⁺, Na⁺, ниже таковой для ГПК-4. Наибольшее значение *S*, сравнимое с аналогичным значением для свободной ГПК-4 (73–76%), обеспечивают соли Mg_{0.5}H₆PMo₈V₄O₄₀ и Co_{0.5}H₆PMo₈V₄O₄₀. Снижение *S* окисления ДАФ при введении катионов в состав раствора ГПК-х объясняется уменьшением его редокс-потенциала [25, 90].

Таблица 9. Влияние природы органического растворителя на активность и селективность катализатора окисления ДТФ в ДТХ (по данным работы [192], получено разрешение на использование данных)

Номер цикла*	Органический растворитель	Время реакции, ч	<i>S</i> , %
1	Четыреххлористый углерод	>5	69.0
2	Трихлорэтилен	>4	71.4
3	Толуол	3.5	77.0
4	Мезитилен	4	70.2
5	<i>m</i> -Ксилол	3	71.9
6	<i>n</i> -Ксилол	2.5	72.2
7	Октанол-1	<1	20.8
8	Бензиловый спирт	<1	22.7
9	Каприловая кислота	<1	69.9

Примечание. Условия реакции: 80°C, атмосфера CO₂; [H₉PMo₆V₆O₄₀] = 0.3 М; [НОАс] = 30 об. %; [ГПК-6]/[ДТФ] = 7.5; конверсия 100%. * Все опыты проведены на одном и том же образце катализатора, регенерированном в каждом цикле по реакции (II) [194].

На примере окисления ДТФ показано, что концентрация уксусной кислоты в интервале 10–30 об. % слабо влияет на *S*, однако при ее дальнейшем увеличении значительно возрастает скорость целевой реакции [192, 193]. Так, при [НОАс] = 15 об. % за 4.5 ч конверсия ДТФ была 60%, а при [НОАс] = 40 об. %. ДТФ полностью окислялся за 1 ч. Эти результаты демонстрируют сильный сольватирующий эффект уксусной кислоты.

Зависимость селективности катализатора от температуры, найденная для окисления ДМФ в присутствии ГПК-4 [192], представлена на рис. 8. С ростом *T* от 40 до 70°C значение *S* постепенно увеличивалось с 40 до 80%. Меньшая активность ДТФ по сравнению с ДМФ требовала для его окисления более высоких температур (≥80°C).

Представленные выше результаты по окислению ДМФ и ДТФ в соответствующие ДАБХ получены с использованием кеггиновских ГПК-х (*x* = 2–6) [192, 193]. Однако, как было установлено при изучении окисления 2МН1 и ТМФ (разделы 5.3.1. и 5.3.2), кеггиновские растворы ГПК-х недостаточно эффективны в таких реакциях. Их недостаток заключается в том, что при *x* > 4 и [ГПК-х] > 0.2 М эти растворы при эксплуатации выделяют ванадийсодержащие осадки. Окислительная емкость катализаторов постепенно снижается, поскольку в растворах ГПК-х именно атомы ванадия претерпевают редокс-превращения ($V^V \rightleftharpoons V^{IV}$). Поэтому на следующем этапе исследований окисление ДМФ и ДТФ проводили уже в присутствии модифицированных ГПК-х

некеггиновских составов [70, 115], обеспечивающих высокую стабильность ванадия при его большой концентрации в растворе.

Нам удалось выяснить, что в окислении ДМФ в ДМХ активность и селективность кеггиновских и модифицированных растворов ГПК-х сопоставимы для одного и того же растворителя, но вот в окислении ДТФ модифицированные ГПК-х были существенно более активны (табл. 10).

При сравнении данных табл. 9 и 10 видно, что окисление ДТФ в растворе модифицированной ГПК-10 протекает значительно быстрее. Так, если растворителем выступает толуол, то в присутствии кеггиновской ГПК-6 полная конверсия ДТФ происходит за 3.5 ч, а для модифицированной ГПК-10 – за 1.5 ч. При этом в обоих случаях *S* = 77%. Важно также отметить, что реакцию окисления ДТФ в ДТХ с модифицированными ГПК-х можно проводить не только в инертной атмосфере, но и на воздухе. Лучшим растворителем в окислении ДТФ в растворах модифицированных ГПК-х оказался кумол (*S* ≈ 83%).

В наших последующих работах [14, 196–200] были изучены особенности кинетики и механизма окисления ДАХ в ДАБХ в присутствии растворов модифицированных ГПК-х и их кислых солей. Кроме того, в качестве еще одного субстрата реакции (XXV) был опробован 2,3-диметилфенол [198].

Путем дальнейшего варьирования каталитической системы (модифицированные ГПК-х + ОР) [198–200] удалось найти оптимальные условия для окисления 2,6-ДМФ в 2,6-ДМХ с *S* = 95% при полной конверсии субстрата. При окислении 2,3-ДМФ в 2,3-ДМХ в оптимальных условиях селективность реакции достигает 97%. В этих работах впервые были рассмотрены принципы влияния природы органического растворителя на селективность реакций окисления ДМФ в ДМХ на основе строения субстратов и физических свойств исследованных ОР. Предложен ряд изменения эффективности растворителей, хорошо согласующийся с экспериментальными данными.

В итоге наше исследование показало, что каталитические системы (модифицированные ГПК-х + ОР) являются высокоселективными (до 95–97%) катализаторами реакций окисления ДАФ в соответствующие ДАБХ. С модифицированными растворами ГПК-х процессы синтеза ДАБХ становятся экологически безопасными, поскольку катализаторы обладают высокой стабильностью [198–200]. Доказано, что активность и селективность остаются постоянными не менее 30 циклов. Подтверждено, что вариация природы ОР и состава раствора ГПК-х – эффективный метод увеличения активности и селективности таких каталитических систем.

По нашему убеждению, на основе растворов модифицированных ГПК-х могут быть созданы

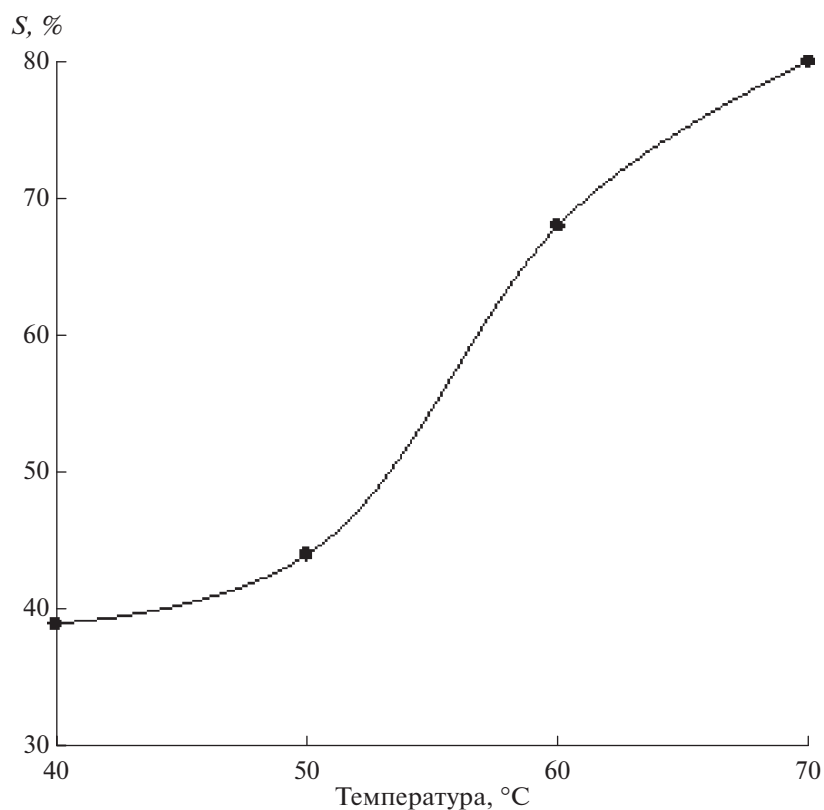


Рис. 8. Зависимость селективности катализатора окисления ДМФ в ДМХ от температуры (по данным [192]). Условия: 60°C, атмосфера CO₂; ОР – трихлорэтилен; [H₇PMo₈V₄O₄₀] = 0.3 М, [ГПК-4]/[ДМФ] = 7.5; [НОАс] = 20 об. Эксперименты проведены на одном и том же образце катализатора (с регенерацией). Рисунок 8 адаптирован из работы [192] с разрешения журнала Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.

промышленные двухстадийные процессы окисления различных ДАФ в ДАБХ кислородом [14].

5.4. Каталитическое окисление 5-гидроксиметилфурфуrolа в 2,5-диформилфуран в присутствии ГПК-х

Важной задачей настоящего времени является разработка экологически чистых каталитических методов получения малотоннажных соединений

и интермедиатов из продуктов переработки биомассы вместо ископаемых ресурсов. 2,5-Диформилфуран (ДФФ) – ценное соединение с симметричной и ненасыщенной структурой. Он применяется в синтезе различных полимеров с важными оптическими и электронными свойствами, гетероциклических лигандов, фунгицидов, лекарственных препаратов [201–203]. Наиболее перспективные методы получения ДФФ основаны на прямом окислении 5-гидроксиметилфурфуrolа

Таблица 10. Влияние природы органического растворителя на активность и селективность катализатора окисления ДТФ в ДТХ в присутствии модифицированной ГПК-10

Номер цикла*	Органический растворитель	Время реакции, мин	S, %
1	Изопропилбензол (кумол)	50	83.0
2	Кумол	45	82.5
3	Хлорбензол	35	80.5
4	Гептан	50	82.0
5	трет-бутилбензол	60	80.5
6	Толуол	90	77.0

Примечание. Условия реакции: 80°C, воздух; [H₁₇P₃Mo₁₆V₁₀O₈₉] = 0.2 М, [НОАс] = 30 об. %, [ГПК-10]/[ДТФ] = 5; конверсия 100%.

* Все эксперименты проведены на одном и том же образце катализатора, регенерированном в каждом цикле по реакции (II) [194].

ла (5-ГМФ), которые опробованы в присутствии различных катализаторов (VO_x/TiO_2 [204], $\text{V}_2\text{O}_5/\text{цеолит}$ [205], $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [206] и др.). Однако нестабильность катализаторов, сложность их эффективного отделения от продуктов и повторного использования, жесткие реакционные условия ограничивают применение большинства предложенных систем.

В ряду катализаторов для окисления 5-ГМФ растворы Мо–V–Р-ГПК-х выглядят весьма перспективно. Они эффективно катализируют реакции окисления, синтез их растворов осуществляют из простых оксидов с использовани-

ем безотходного “пероксидного” метода [68, 70], окислительную активность растворов ГПК-х можно регулировать путем изменения в них содержания V(V), они способны быстро регенерироваться по реакции (II) [70]. Поэтому одно из наших исследований последнего времени [207, 208] было направлено на разработку нового процесса окисления 5-ГМФ в ДФФ в присутствии растворов ГПК-х различных составов, включающих как кеггиновские, так и модифицированные высокованадиевые растворы. Процесс окисления 5-ГМФ в ДФФ представлен на схеме 1.

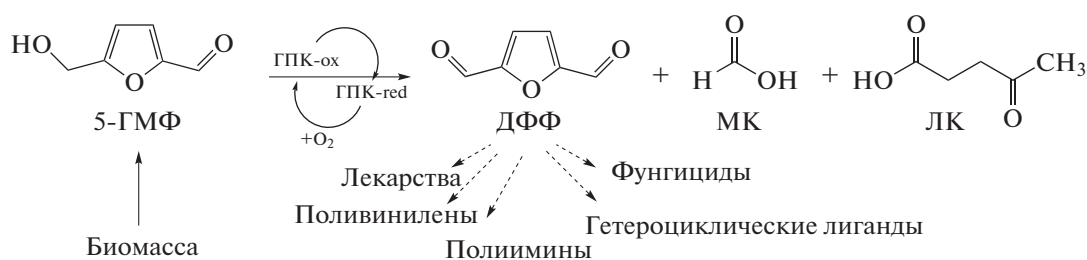


Схема 1. Окисление 5-ГМФ в ДФФ в присутствии ГПК-х.

Реакция, протекающая по схеме 1, была изучена в присутствии растворов ГПК-х пяти различных составов: ГПК-4 ($\text{H}_7\text{PMo}_8\text{V}_4\text{O}_{40}$), $\text{Na}_2\text{ГПК-4}$ ($\text{Na}_2\text{H}_3\text{PMo}_8\text{V}_4\text{O}_{40}$), ГПК-7 ($\text{H}_{10}\text{P}_3\text{Mo}_{18}\text{V}_7\text{O}_{84}$), $\text{Co}_2\text{ГПК-7}$ ($\text{Co}_2\text{H}_6\text{P}_3\text{Mo}_{18}\text{V}_7\text{O}_{84}$) и ГПК-10 ($\text{H}_{17}\text{P}_3\text{Mo}_{16}\text{V}_{10}\text{O}_{89}$). Катализаторы обладают высоким значением E и высокой бренстедовской кислотностью, причем оба этих свойства влияют на распределение продуктов [207, 208].

Однофазное окисление 5-ГМФ в водном 0.2 М растворе кеггиновской ГПК-4 в присутствии смешивающихся с водой растворителей, широко применяемых при получении 5-ГМФ из углеводов, привело к низкому выходу ДФФ (32%) из-за конкурентного процесса образования левулиновой (ЛК) и муравьиной (МК) кислот.

Проведение же реакции в двухфазной системе в присутствии трудно растворимых в воде растворителей позволило значительно увеличить выход целевого продукта (67% при использовании метилизобутилкетона, МИБК), а также решить проблемы, связанные с отделением катализатора. Было показано, что при повышении T реакции и содержания V(V) в составе катализатора возрастает выход целевого продукта. В то же время рост кислотности раствора ГПК-х с увеличением количества ванадия оказывает противоположное влияние, способствуя образованию продуктов гидролиза — МК и ЛК.

Кислые соли ГПК-х имеют более низкую кислотность по сравнению с растворами свободных ГПК-х, что, как было установлено, повышает их каталитическую эффективность. В оптимизированных условиях выход ДФФ достигал 92% в присутствии $\text{Co}_2\text{ГПК-7}$. Реакция проходила в среде

$\text{H}_2\text{O}/\text{МИБК}$ при $T = 110^\circ\text{C}$ за 90 мин. Повторное использование раствора катализатора (после регенерации) доказало сохранение стабильности и активности в 4 циклах.

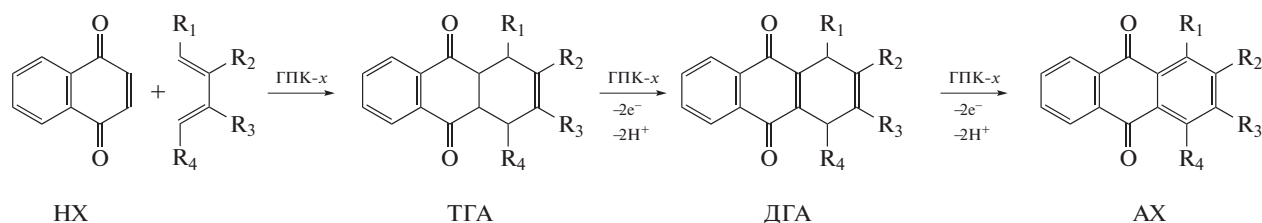
Таким образом, проведенное исследование [208] показало перспективу создания нового метода получения ДФФ в присутствии растворов ГПК-х.

5.5. Диеновый синтез. *One-pot* процессы

Растворы ГПК-х могут быть использованы в качестве эффективных бифункциональных катализаторов в процессах диенового синтеза (кислотно-каталитическая реакция), совмещенного с окислением образующихся аддуктов.

Ранее в работе [82] было продемонстрировано, что Р–W–ГПК ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) катализирует реакцию диенового синтеза между хинонами (1,4-нафто-, толу- и бензохинонами) и 2,3-диметил-1,3-бутадиеном. Если же применять в качестве катализаторов Мо–V–Р-ГПК-х (довольно сильные окислители), то образующиеся в ходе реакции аддукты могут быть сразу же окислены в соответствующие хиноны непосредственно в том же реакционном сосуде, т.е. в *one-pot* процессе возможно совмещение стадий диенового синтеза и окисления аддуктов. Мы разработали ряд таких *one-pot* процессов для получения 1,4-нафтохинонов (НХ) и 9,10-антрахинонов (АХ).

5.5.1. Получение 9,10-антрахинонов. В наших работах [209–215] были исследованы *one-pot* процессы синтеза АХ и его замещенных аналогов в присутствии растворов ГПК-х, протекающие в соответствии со схемой 2:



$\text{R}_1 - \text{H}, \text{CH}_3; \text{R}_2 - \text{H}, \text{CH}_3, \text{Cl}; \text{R}_3 - \text{H}, \text{CH}_3; \text{R}_4 - \text{H}, \text{CH}_3$

ТГА – 1,4,4а,9а-тетрагидро-9,10-антрахинон, ДГА – 1,4-дигидро-9,10-антрахинон

Схема 2. Получение АХ из НХ и замещенных 1,3-бутадиенов [209–215].

В работах [209, 210] изучали реакцию НХ с 1,3-бутадиеном с использованием в качестве катализаторов водных растворов кеггиновской ГПК-4 и модифицированной ГПК-7. Было показано, что при осуществлении *one-pot* процесса синтеза АХ при температурах 80–135°C в отсутствие ОР или в присутствии несмешивающегося с водой растворителя (бензол, хлороформ, октанол-1) образуются только смеси продуктов (ТГА + ДГА + АХ), содержащие не более 50–55% АХ. В этих условиях исходная реакционная смесь является гетерогенной ввиду неполной растворимости НХ и гидрированных производных АХ в водном растворе ГПК-х или несмешиваемости водного раствора ГПК-х и раствора субстрата в органическом растворителе. Мы предположили, что одним из вариантов оптимизации условий *one-pot* процесса для получения чистого АХ может быть применение органических растворителей, растворяющих НХ, ТГА, ДГА и смешивающихся с водой. Это позволило бы сделать исходную реакционную смесь гомогенной и тем самым увеличить скорость процесса.

Действительно, использование 1,4-диоксана в качестве органического растворителя и раствора высокованадиевой модифицированной ГПК-10 как катализатора при температуре 90°C позволило за 7 ч получить продукт, содержащий 97% АХ и только 3% ДГА [211, 212]. Конверсия НХ в этом случае была 99.7%, выход АХ достигал 70%.

По аналогичной методике в работах [213–215] нами осуществлен также синтез ряда *замещенных антрахинонов* в присутствии раствора ГПК-10 из НХ и соответствующих замещенных 1,3-диенов. Условия синтеза и полученные результаты приведены в табл. 11.

Выход 2-хлор-АХ, как видно из данных табл. 11, составляет всего около 30%. Мы пытались добиться его увеличения путем изменения мольных соотношений ГПК-10 : НХ и ГПК : диоксан, однако улучшить результат не удалось. Поскольку побочного образования смол в ходе про-

цесса не наблюдалось, то для окончательного вывода о причинах низкого выхода 2-хлор-АХ [213, 214] необходимы дополнительные исследования.

Важно отметить, что разработанный нами способ синтеза антрахинонов применим только для диенов, устойчивых в сильноокислой среде. Так, 1,3-циклогексадиен при температуре 90°C в присутствии ГПК-х полимеризуется, поэтому в реакции с НХ наблюдалось только образование смолы. По аналогичной причине в реакции 2,4-гексадиена (90% *транс-транс*-изомера) с НХ получались смеси с содержанием соответствующего 1,4-диметил-АХ 29% (остальное – дигидро-АХ и НХ) при конверсии НХ, равной 85% [215].

Таким образом, в работах [209–215] были осуществлены *one-pot* синтезы АХ и его замещенных производных по реакциям 1,4-нафтохинона с 1,3-диенами с использованием водных растворов ГПК-х и смешивающихся с водой органических растворителей и показана принципиальная возможность синтеза таким путем антрахинонов с выходами до 90% и чистотой продукта 95–99%. Тот факт, что выход замещенных метил-АХ в наших экспериментах все же не превышал 70–90%, объясняется протеканием в присутствии ГПК-х побочных процессов, природа которых требует дополнительного исследования.

Катализатор (раствор ГПК-х) после отделения твердого продукта реакции и отгонки из реакционной смеси 1,4-диоксана в виде водного азеотропа ($T_{\text{кип}} = 88^\circ\text{C}$) можно регенерировать кислородом [194] и многократно применять на последующих циклах *one-pot* процесса [216].

В качестве исходного субстрата для получения АХ диеновым синтезом возможно применение не только НХ, но и 1,4-бензохинона (БХ) [217]. В этом случае для реакции требуется не 1, а 2 моля 1,3-диена на 1 моль БХ. По нашим данным БХ количественно образуется при окислении гидрохинона (ГХ) в растворах ГПК-х, поэтому вполне логично ожидать получения *производных АХ* при

Таблица 11. Результаты экспериментов по диеновому синтезу замещенных антрахинонов в присутствии раствора ГПК-10 (по данным работ [213, 214], получено разрешение на использование данных)*, растворитель – 1,4-диоксан

Заместитель и его положение	Объем диоксана, мл	Объем 0.2 М раствора ГПК-10, мл	Мольное отношение ГПК-10/НХ	Выход продукта, %	Содержание основного вещества, %
$R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = H$	8	15.6	2	67	97
$R_1 = R_3 = R_4 = H$ $R_2 = CH_3$	4	3.9	0.5	72	96
$R_2 = R_3 = R_4 = H$ $R_1 = CH_3^{**}$	8	7.8	1	91	99
$R_1 = R_4 = H$ $R_2 = R_3 = CH_3$	8	15.6	2	78	98
$R_1 = R_3 = R_4 = H$ $R_2 = Cl$	8	15.6	2	30	95

* Условия реакции: 0.2 г НХ; 0.2 М водный раствор ГПК-10; время реакции 7 ч; температура 90°C. Конверсия НХ во всех опытах $\geq 99\%$.

** Транс-изомер.

проведении реакции между ГХ и замещенными диенами в растворах ГПК-х.

В работах [210, 218] была изучена реакция ГХ или БХ с 1,3-бутадиеном с использованием водного раствора ГПК-6 ($H_9PMo_6V_6O_{40}$), протекающая без органического растворителя либо в присутствии гидрофобных органических растворителей (хлороформ, трихлорэтилен). Установлено, что реакция ГХ с 2 молями 1,3-бутадиена может идти при комнатной температуре, давая смесь АХ, ТГА и ДГА при полной конверсии ГХ. Применение гидрофобного растворителя в этой реакции не улучшает, а ухудшает показатели процесса [210], поскольку катализатор и реагенты находятся в разных фазах.

Отметим, что реакция БХ с 1,3-бутадиеном в этих условиях проходит так же легко, как и в случае ГХ, который быстро и количественно окисляется в БХ раствором ГПК-х.

Для повышения выхода АХ и поиска оптимальных условий процесса в работе [219] была изучена возможность осуществления синтеза алкилзамещенного производного АХ – 2,3,6,7-тетраметилантрахинона (ТМАХ) – из ГХ и 2,3-диметилбутадиена (ДМБ) в присутствии раствора ГПК-10 и 1,4-диоксана в качестве гидрофильного органического растворителя. Установлено, что наибольшее влияние на показатели *one-pot* процесса оказывают следующие параметры: время реакции, мольное отношение ДМБ : ГХ и регенерация катализатора (ГПК-10) *in situ* в ходе процесса.

Однако во всех экспериментах, проведенных в выбранных условиях, в смеси продуктов, кроме ТМАХ, оставалось около 21% недоокисленного дигидропроизводного ТМАХ. Поэтому для достижения полного превращения всех промежуточных продуктов в ТМАХ намечены дополнительные исследования по оптимизации процесса. Тем не менее, полученный в новом *one-pot* процессе продукт, представляющий собой смесь 79% ТМАХ и 21% его дигидропроизводного, может и сейчас с успехом использоваться в качестве эффективного катализатора делигнификации древесины [217].

5.5.2. Получение 1,4-нафтохинонов. В упомянутых выше работах [210, 218] было показано, что в присутствии растворов ГПК-х реакция между ГХ и избытком бутадиена в отсутствие ОР в зависимости от температуры приводит к образованию смесей продуктов, содержащих НХ, АХ, а также гидрированные производные АХ, в различных соотношениях. Если при проведении процесса при комнатной температуре в смеси продуктов преобладает НХ (до 70%), то при повышенных температурах – АХ и его гидрированные производные. Поэтому вполне логично ожидать образование именно НХ при взаимодействии ГХ и 1,3-диенов в мольном соотношении, близком к 1 : 1, в присутствии растворов ГПК-х при комнатной температуре.

В работе [220] изучены реакции между ГХ и различными 1,3-диенами, протекающие согласно схеме 3:

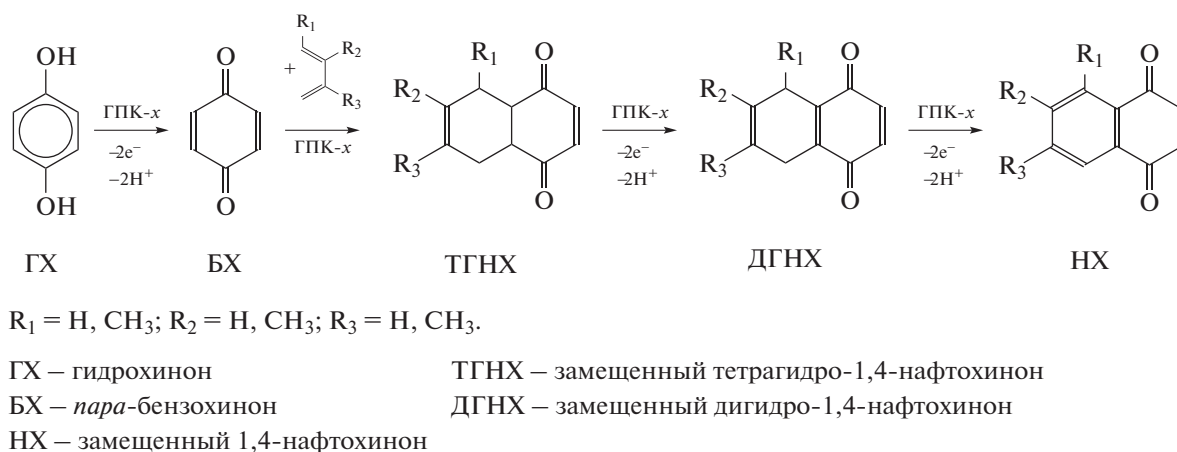


Схема 3. Получение НХ из ГХ и 1,3-бутадиенов [220].

Кроме того, была исследована реакция ГХ с 1,3-циклогексадиеном, предположительно протекающая по схеме 4:

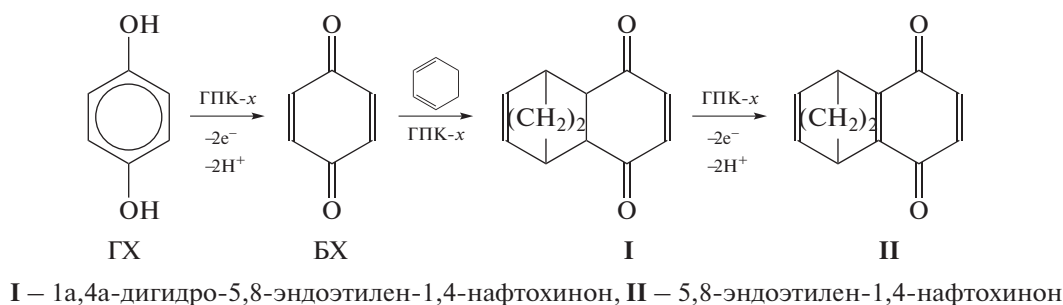


Схема 4. Реакция диенового синтеза между ГХ и 1,3-циклогексадиеном в присутствии раствора ГПК-х [220].

Полученные результаты представлены в табл. 12.

Как подтверждают данные табл. 12, нам удалось подобрать условия, при которых 4 из 5 перечисленных НХ образуются с хорошими выходами и высокой чистотой. При реакции ГХ с 2,3-диметилбутадиеном (ДМБ) продукт содержит, кроме соответствующего НХ, примесь гидрированных производных антрахинона (8%).

Интересно было оценить возможность реализации *one-pot* процесса при взаимодействии ГХ с 1,3-циклогексадиеном. Оказалось, что в этом случае основными продуктами реакции (данные хромато-масс-спектрометрии) являются моноаддукт диенового синтеза I ($M = 188$) диена с БХ и неидентифицированный продукт с $M = 238$. Отметим, что M продукта II окисления аддукта диенового синтеза равна 186. Аддукт же с двумя молями диена ($M = 268$) обнаружен лишь в следовых количествах (менее 1%). Повышение T реакции выше комнатной ведет не к увеличению содержа-

ния аддукта с двумя молями 1,3-циклогексадиена, а к полимеризации последнего и осмолению реакционной смеси. Продукт II при любых температурах не образуется в ходе процесса.

Одним из важных представителей 1,4-нафтохинонов является уже рассмотренный выше (раздел 5.3.1) 2-метил-1,4-нафтохинон (витамин K_3 , менадион, МД). Однако синтезировать его аналогично описанным выше НХ не рационально ввиду труднодоступности исходного 2-метилгидрохинона. Вместе с тем известно, что 2-метил-1,4-бензохинон может быть получен окислением либо *o*-крезола (2-метилфенола), либо *o*-толуидина (2-метиланилина). Поэтому для поиска альтернативных путей синтеза МД мы использовали именно эти субстраты в реакции с 1,3-бутадиеном в присутствии ГПК-х, протекающей согласно схеме 5 [221, 222]:

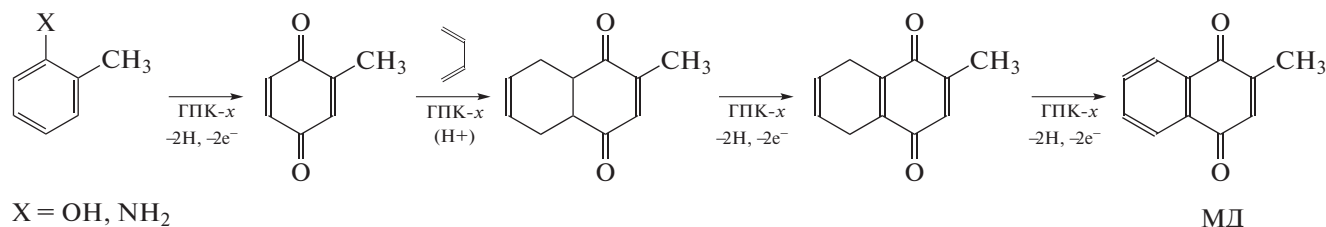


Схема 5. *One-pot* процессы получения МД из 2-метилфенола и 2-метиланилина в растворах ГПК-х в атмосфере 1,3-бутадиена [221].

В ходе исследования были проварьированы условия процесса синтеза МД из указанных субстратов: температура в пределах 40–80°C, мольное отношение ГПК-х : субстрат в пределах 1.3–3, состав ГПК-х ($x = 4, 7, 10$). Показано, что в случае *o*-крезола образуется большое количество смол, а выход МД не превышает 20%. В случае *o*-толуидина удалось добиться лучших результатов – выход МД составил 32%. Варьирование условий процесса не позволило увеличить выход продукта, так как в случае использования этого субстрата также побочно образуется полимерный продукт окисления – политолуидин.

Подводя итог, можно сказать, что в работах [210, 218, 220–222] показана возможность синтеза 1,4-нафтохинонов из ГХ и 1,3-бутадиенов в присутствии модифицированных растворов ГПК-х в одну стадию с выходами 32–77% и чистотой 92–99%. До наших исследований одностадийные способы получения нафтохинонов из ГХ в литературе описаны не были. Полученные на данный момент результаты по диеновому синтезу, совмещенному с окислением аддуктов в растворах ГПК-х, были детально описаны в опубликованном недавно обзоре [223].

Таблица 12. Реакция ГХ с различными диенами в присутствии 0.25 М ГПК-х (по данным работы [220], получено разрешение на использование данных)*

Диен	ГПК-х	Содержание НХ, %	Выход НХ, %
Изопрен	ГПК-4	98	62.5
ДМБ	ГПК-7	92**	77
Пиперилен	ГПК-4	97	62
1,3-Бутадиен	ГПК-4	99	51
1,3-Циклогексадиен	ГПК-4	87***	84***

* Условия реакции: 10 мл 0.25 М водного раствора ГПК-х; объемное отношение ГПК-х : диоксан = 1 : 1; мольное отношение диен : ГХ = 1 : 1; время реакции 30 ч, температура 25°C, полная конверсия ГХ и БХ.

** Также примесь двух производных АХ. В присутствии ГПК-4 содержание примесей увеличивается.

*** Аддукт диенового синтеза I.

6. РЕГЕНЕРАЦИЯ РАСТВОРОВ ГПК-х КИСЛОРОДОМ

Во всех рассмотренных выше каталитических процессах растворы Мо–V–Р-ГПК-х используются в качестве обратимо действующих окислителей, стадия регенерации которых кислородом – общая для всех каталитических процессов в присутствии растворов ГПК-х. Как правило, именно стадия (II) определяет *технологичность* каталитического процесса окисления Су кислородом в целом. Необходимо, чтобы регенерация раствора ГПК-х происходила быстро и достаточно глубоко: остаточная концентрация V(IV) на этом этапе должна стать минимальной (низкие значения *m*). Окисленный раствор ГПК-х (уже с высоким значением *E*) готов к работе на следующем цикле исследуемого каталитического процесса.

Принимая во внимание особую важность реакции (II), ее исследованию за эти годы было уделено много внимания. Изучить такую реакцию оказалось непростой задачей, поскольку растворы ГПК-х, как было показано выше (раздел 2), являются сложными равновесными смесями многих частиц, обладающих разной активностью по отношению к кислороду. В ходе регенерации растворов ГПК-х происходит смещение всех равновесий в системе [25, 51, 61, 62].

Отметим, что в наших работах впервые исследована кинетика и механизм окисления *концентрированных* (0.1–0.4 М) восстановленных растворов ГПК-х кислородом по реакции (II) [101]. По мере регенерации раствора ГПК-х повышается его кислотность, что способствует снижению скорости реакции (II), w_2 . Кроме того, снижается концентрация V(IV), от значения которой w_2 зависит особенно сильно, резко падая при низких *m*. Получено кинетическое уравнение реакции, подтверждающее высказанную ранее гипотезу о роли числа ионов V(IV) в составе ГПА в процессах многоэлектронного восстановления молекулы O₂ [101].

Нам удалось получить основные кинетические зависимости w_2 , необходимые для технологических расчетов и использованные, в частности, в процессах [21, 22, 143, 144]. Кинетику реакции (II) исследовали как при атмосферном давлении и температурах до 100°C [101, 224], так и под давле-

нием O_2 (до 0.809 МПа) при температурах до 190°C [194, 225]. Установлено, что восстановленные растворы ГПК-х можно глубоко окислить (т.е. максимально полно регенерировать катализатор) только при высоких температурах под давлением кислорода или воздуха. Кеггиновские же растворы ГПК-х не выдерживали температур >145°C, постепенно выделяя ванадийсодержащие осадки и снижая окислительную емкость катализаторов. Именно поэтому долгое время не удавалось на их основе получить действительно эффективные промышленные катализаторы жидкофазных двухстадийных процессов окисления органических субстратов кислородом, хотя высокая селективность и активность кеггиновских ГПК-х в окислении органических соединений была несомненной.

Разработка способов синтеза модифицированных некеггиновских высокованадиевых растворов ГПК-х, обладающих повышенной термостойкостью (до 170°C) (раздел 4.3.3), открыла перспективу для решения этой проблемы, обеспечив возможность быстрой регенерации модифицированных растворов ГПК-х кислородом. В работе [225] представлено кинетическое уравнение реакции (II) для модифицированных растворов, учитывающее сложную зависимость w_2 от степени восстановления ГПК-х. Именно уравнение (3) было использовано при проектировании кислородного реактора идеального смешения для стадии регенерации катализатора в опытно-промышленной установке синтеза МЭК (раздел 5.2) [72, 143, 144]:

$$w_2 = k_0 P_{O_2} [V(IV)]^{1-3} \exp(37.5/RT). \quad (3)$$

Испытания модифицированных растворов ГПК-х в МЭК-процессе подтвердили их высокую активность и стабильность в качестве гомогенных катализаторов двухстадийных окислительных процессов. На данный момент стадию регенерации этих растворов кислородом (II) можно считать отработанной: она протекает полностью за 15–20 мин при $T = 150–160^\circ\text{C}$ и $P_{O_2} = 0.3–0.4$ МПа. Следовательно, теперь основные усилия ученых на пути создания новых жидкофазных окислительных или *one-pot* процессов в присутствии модифицированных ГПК-х могут быть сосредоточены в основном на целевых реакциях окисления субстратов растворами ГПК-х, регенерация же таких катализаторов проблем не составит.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В обзоре рассмотрены уникальные свойства растворов $Mo-V-P$ -ГПК-х и каталитические жидкофазные процессы окисления, которые можно реализовать в их присутствии. Проанализированы проблемы, возникающие при использовании ГПК-х кеггиновских составов, и показа-

ны пути их устранения. Доказано, что с технологической точки зрения наиболее перспективны модифицированные (некеггиновские) высокованадиевые растворы ГПК-х. Они обладают высокой окислительной емкостью и достаточной термостойкостью, чтобы выдерживать регенерацию при больших температурах, чем это возможно в присутствии кеггиновских ГПК-х. Поэтому модифицированные растворы ГПК-х становятся высокоэффективными катализаторами двухстадийных процессов окисления органических соединений кислородом. Ключевая стадия таких процессов (регенерации ГПК-х) в их присутствии протекает достаточно быстро, обеспечивая технологичность катализаторов и процессов на основе модифицированных растворов ГПК-х. Не вызывает сомнения, что круг жидкофазных каталитических реакций окисления в присутствии этих растворов будет существенно расширен.

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. Кожевников И.В., Матвеев К.И. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 11. С. 1875.
2. Kozhevnikov I.V., Matveev K.I. // Appl. Catal. 1983. V. 5. № 2. P. 135.
3. Pope M.T., Muller A. // Angew. Chem. Int. Ed. Eng. 1991. V. 30. P. 34.
4. Misono M., Nojiri N. // Appl. Catal. 1990. V. 64. P. 1.
5. Mizuno N., Misono M. // J. Mol. Catal. 1994. V. 86. № 1–3. P. 319.
6. Hill C.L., Prosser-McCartha C.M. // Coord. Chem. Rev. 1995. V. 143. № 1–2. P. 407.
7. Okuhara T., Mizuno N., Misono M. // Adv. Catal. 1996. V. 41. № 1–3. P. 113.
8. Kozhevnikov I.V. // Chem. Rev. 1998. V. 98. № 1–2. P. 171.
9. Okuhara T., Mizuno N., Misono M. // Appl. Catal. A: General. 2001. V. 222. № 1. P. 63.
10. Kozhevnikov I.V. Catalysis by Polyoxometalates. Chichester: John Wiley, 2002. 202 p.
11. López X., Carbó J.J., Bo C., Poblet J.M. // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. P. 7537.
12. Zhou Yu, Guo Z., Hou W., Wang Q., Wang J. // Catal. Sci. Technol. 2015. V. 5. P. 4324.
13. Wang S.S., Yang G.Yu. // Chem. Rev. 2015. V. 115. P. 4893.

14. Rodikova Yu.A., Zhizhina E.G., Pai Z.P. // Chem. Select. 2016. V. 1. P. 2113.
15. Kale S.S., Armbruster U., Eckelt R., Bentrup U., Umbarkar S.B., Dongare M.K., Martin A. // Appl. Catal. A: General. 2016. V. 527. P. 9.
16. А.с. 421226 СССР. Б.И. 1992. № 16. С. 34.
17. Pat. 1154798 DBR, 1963.
18. Cavani F. // Catal. Today. 1998. V. 41. № 1. P. 73.
19. Sano K., Uchida H., Wakabayashi S. // Catal. Surv. Japan. 1999. V. 3. P. 55.
20. Kozhevnikov I.V. // Chem. Rev. 1993. V. 62. № 1–2. P. 510.
21. Пат. 2165406 РФ. Б.И. 2001. № 11.
22. Пат. 2162837 РФ. Б.И. 2001. № 4.
23. Кожевников И.В. // Успехи химии. 1987. Т. 56. № 9. С. 1417.
24. Pope M.T. Heteropoly and Isopoly Oxometalates. Berlin-Heidelberg–New York–Tokyo: Springer-Verlag, 1983. 238 p.
25. Одяков В.Ф., Жижина Е.Г., Матвеев К.И. // Журн. неорг. химии. 2000. Т. 45. № 8. С. 1379.
26. Souchay P. Ions Mineraux condenser. Paris: Masson, 1969. 287 p.
27. Weakly T.J.R. // Struct. Bond. 1974. V. 18. P. 131.
28. Казанский Л.П., Торченкова Е.А., Спицын В.И. // Успехи химии. 1974. Т. 43. С. 1137.
29. Courtin P., Chauveau F., Souchay P.S. // C. R. Acad. Sci. 1964. V. 258. P. 1247.
30. Courtin P. // Rev. Chim. Miner. 1971. V. 8. P. 75; 221.
31. Порай-Кошиц М.А., Атовмян Л.О. // Коорд. химия. 1975. Т. 1. № 6. С. 1271.
32. Grate J.H. // J. Molec. Catal. A: Chemical. 1996. V. 114. № 1–3. P. 93.
33. Souchay P., Courtin P. // C. R. Acad. Sci. 1970. V. 270C. P. 1714.
34. Федотов М.А., Максимовская Р.И. // Докл. АН СССР. 1978. Т. 240. № 1. С. 128.
35. Максимовская Р.И., Федотов М.А., Мاستихин В.М., Кузнецова Л.И., Матвеев К.И. // В сб. Исследование свойств и применение гетерополиокислот в катализе. Новосибирск, 1978. С. 140.
36. Максимовская Р.И., Федотов М.А., Мастихин В.М., Кузнецова Л.И., Матвеев К.И. // Докл. АН СССР. 1978. Т. 240. № 1. С. 117.
37. Холдеева О.А., Максимовская Р.И. // Журн. неорг. химии. 1992. Т. 37. № 6. С. 1349.
38. Максимовская Р.И., Федотов М.А., Кузнецова Л.И., Мастихин Н.М., Матвеев К.И. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 223. № 2. С. 385.
39. Сергиенко В.С., Порай-Кошиц М.А., Федотов М.А., Юрченко Э.Н., Кузнецова Л.И. // Журн. структ. химии. 1977. Т. 18. № 5. С. 976.
40. Сергиенко В.С., Порай-Кошиц М.А., Юрченко Э.Н. // Журн. структ. химии. 1980. Т. 21. № 1. С. 111.
41. Клевцова Р.Ф., Юрченко Э.Н., Глинская Л.А., Демушева Л.Г., Кузнецова Л.И. // Журн. структ. химии. 1981. Т. 22. № 1. С. 49.
42. Юрченко Э.Н., Соловьева Л.П., Клевцова Р.Ф., Демушева Л.Г., Глинская Л.А. // Журн. структ. химии. 1985. Т. 26. № 1. С. 118.
43. Fedotov M.A., Maksimovskaya R.A., Kazanskii L.P. // React. Kinet. Catal. Lett. 1981. V. 16. № 1. P. 185.
44. Юрченко Э.Н. Методы молекулярной спектроскопии в химии координационных соединений и катализаторов. Новосибирск: Наука, 1976. С. 56.
45. Максимовская Р.И., Кузнецова Л.И., Матвеев К.И. // Коорд. химия. 1977. Т. 3. № 3. С. 685.
46. Федотов М.А. Ядерный магнитный резонанс в растворах неорганических соединений. Новосибирск: Наука, 1986. 198 с.
47. Bruckman K., Haber J., Serwicka E.M., Yurchenko E.N., Lazarenko T.P. // Catal. Lett. 1990. V. 4. P. 181.
48. Kato R., Kobajashi A., Sasaky Y. // J. Amer. Chem. Soc. 1980. V. 102. P. 6571.
49. Юрченко Э.Н. Методы молекулярной спектроскопии в химии координационных соединений и катализаторов. Новосибирск: Наука, 1976. С. 100.
50. Pettersson L. // The International Workshop Polyoxometalates, Bielefeld, July 15–17, 1992. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1993. P. 27.
51. Кузнецова Л.И., Юрченко Э.Н., Максимовская Р.И., Матвеев К.И. // Коорд. химия. 1976. Т. 2. № 1. С. 67.
52. Кузнецова Л.И., Юрченко Э.Н., Максимовская Р.И., Кирик Н.П., Матвеев К.И. // Коорд. химия. 1977. Т. 3. № 1. С. 51.
53. Максимовская Р.И. // В сб. Исследование свойств и применение гетерополиокислот в катализе. Новосибирск, 1978. С. 177.
54. Демушева Л.Г., Юрченко Э.Н., Ткачев С.В. // Коорд. химия. 1983. Т. 9. № 9. С. 1220.
55. Pope M.T., Scully T.F. // Inorg. Chem. 1975. V. 14. № 5. P. 953.
56. Максимовская Р.И., Федотов М.А., Кузнецова Л.И., Мастихин Н.М., Матвеев К.И. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 223. № 2. С. 385.
57. Pope M.T., O'Donnell S.E., Prados R.A. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1975. № 1. P. 22.
58. Souchay P., Chauveau F., Courtin P. // Bull. Soc. Chim. France. 1968. № 6. P. 2384.
59. Демушева Л.Г., Юрченко Э.Н. // Коорд. химия. 1982. Т. 8. № 7. С. 948.
60. Демушева Л.Г., Юрченко Э.Н. // Коорд. химия. 1990. Т. 16. № 7. С. 930.
61. Буров Ю.В., Кожевников И.В., Матвеев К.И., Беляев В.Д. // Изв. АН СССР, Сер. хим. 1980. № 7. С. 1469.
62. Жижина Е.Г., Кузнецова Л.И., Юрченко Э.Н., Матвеев К.И. // Коорд. химия. 1980. Т. 6. № 12. С. 1846.
63. Maksimovskaya R.I., Chumachenko N.N. // Polyhedron. 1987. V. 6. № 10. P. 1813.
64. Максимов Г.М. // Успехи химии. 1995. Т. 64. № 5. С. 480.
65. Tsigdinos G.A., Hallada G.J. // Inorg. Chem. 1968. V. 7. № 2. P. 437.

66. Полотебнова Н.А., Нгуен Ван Чеу, Кальниболоцкая В.В. // Журн. неорг. химии. 1973. Т. 18. № 2. С. 413.
67. Charreton B., Bertho G. // Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences. 1965. V. 261. № 15. P. 2903.
68. Одяков В.Ф., Жижина Е.Г., Максимовская Р.И., Матвеев К.И. // Кинетика и катализ. 1995. Т. 36. № 5. С. 795. (Odyakov V.F., Zhizhina E.G., Maksimovskaya R.I., Matveev K.I. // Kinet. Catal. 1995. V. 36. № 5. P. 733.)
69. Максимов Г.М., Максимовская Р.И., Кожевников И.В. // Журн. неорг. химии. 1994. Т. 39. № 4. С. 623.
70. Odyakov V.F., Zhizhina E.G., Rodikova Yu.A., Gogin L.L. // Eur. J. Inorg. Chem. 2015. V. 2015. № 22. P. 3618.
71. Пат. 2230612 РФ. Б.И. 2004. № 17.
72. Matveev K.I., Zhizhina E.G., Odyakov V.F., Parmon V.N. // Catal. Indust. 2014. V. 6. № 3. P. 202.
73. Odyakov V.F., Zhizhina E.G., Matveev K.I., Parmon V.N. // Catal. Indust. 2015. V. 7. № 2. P. 111.
74. Rodikova Y.A., Zhizhina E.G. // Catal. Indust. 2019. V. 11. № 3. P. 179.
75. Timofeeva M.N. // Appl. Catal. A: General. 2003. V. 256. № 1–2. P. 19.
76. Федотов М.А., Максимов Г.М., Игнашин С.В. // Журн. неорг. химии. 2002. Т. 47. № 12. С. 2031.
77. Максимов Г.М., Головин А.В. // Журн. неорг. химии. 2004. Т. 49. № 8. С. 1362.
78. Okuhara T., Kimura M., Kawai T., Xu Z., Nakato T. // Catal. Today. 1998. V. 45. № 1–4. P. 73.
79. Izumi Y. // Catal. Today. 1997. V. 33. № 4. P. 371.
80. Ханхасаева С.Ц., Куликов С.М., Кожевников И.В. // Кинетика и катализ. 1990. Т. 31. № 1. С. 216.
81. Kozhevnikov I.V., Kulikov S.M., Chukaeva N.G., Kirisanov A.T., Letunova A.B., Blinova V.I. // React. Kinet. Catal. Lett. 1992. V. 47. № 1. P. 59.
82. Meuzelaar, G.J., Maat, L., Sheldon, R.A., Kozhevnikov, I.V. // Catal. Lett. 1997. V. 45. P. 249.
83. Bardin B.B., Davis R.J. // Appl. Catal. A: General. 2000. V. 200. № 1–2. P. 219.
84. Hayashi H., Moffat J.B. // J. Catal. 1982. V. 77. № 2. P. 473.
85. Gayraud P.Y., Stewart I.H., Derouane-Abd Hamid S.B., Essayet N.E., Derouane E.G., Vedrine J.C. // Catal. Today. 2000. V. 63. № 2. P. 223.
86. Vaughan J.S., Oconnor C.T., Fletcher J.C.Q. // J. Catal. 1994. V. 147. № 2. P. 441.
87. Okuhara T., Nishimura T., Wanatabe H., Misono M. // J. Mol. Catal. 1992. V. 74. № 1–3. P. 247.
88. Матвеев К.И., Жижина Е.Г., Шитова Н.Б., Кузнецова Л.И. // Кинетика и катализ. 1977. Т. 18. № 2. С. 380.
89. Матвеев К.И., Жижина Е.Г., Одяков В.Ф., Пармон В.Н. // Изв. РАН, Сер. хим. 1994. № 7. С. 1208. (Matveev K.I., Zhizhina E.G., Odyakov V.F., Parmon V.N. // Russ. Chem. Bull. 1994. V. 43. Is. 7. P. 1142.)
90. Matveev K.I., Odyakov V.F., Zhizhina E.G. // J. Mol. Catal. A: Chem. 1996. V. 114. № 1–3. P. 151.
91. Одяков В.Ф., Кузнецова Л.И., Матвеев К.И. // Журн. неорг. химии. 1978. Т. 23. № 2. С. 457.
92. Алимарин И.П., Дорохова Е.Н., Казанский Л.П., Прохорова Г.В. // Журн. аналит. химии. 1980. Т. 35. № 10. С. 2000.
93. Хярсинг И.В., Филиппов А.П. // Журн. неорг. химии. 1988. Т. 33. № 5. С. 900.
94. Kaszonyi A., Hronec M., Harustiak M. // J. Mol. Catal. 1993. V. 80. № 3. P. L13.
95. Bard A.J., Parsons R., Jordan J. Standard Potentials in Aqueous Solution (IUPAC). New York–Basel: Marcer Dekker, 1985. P. 4.
96. Матвеев К.И. / В сб. Исследование свойств и применение гетерополиокислот в катализе. Новосибирск. 1978, С. 3.
97. Жижина Е.Г., Кузнецова Л.И., Матвеев К.И. // Кинетика и катализ. 1988. Т. 29. № 1. С. 130.
98. Bard A.J., Parsons R., Jordan J. Standard Potentials in Aqueous Solution (IUPAC). New York–Basel: Marcer Dekker, 1985. P. 507.
99. Жижина Е.Г., Одяков В.Ф., Матвеев К.И. // Журн. прикл. химии. 2000. Т. 73. № 5. С. 777.
100. Jira R., Blau W., Grimm D. // Hydrocarbon Process. 1976. V. 55. № 3. P. 97.
101. Жижина Е.Г., Одяков В.Ф., Симонова М.В., Матвеев К.И. // Кинетика и катализ. 2005. Т. 46. № 3. С. 380. (Zhizhina E.G., Odyakov V.F., Simonova M.V., Matveev K.I. // Kinet. Catal. 2005. V. 46. № 3. P. 354.)
102. Новый справочник химика и технолога. Общие сведения и др. Санкт-Петербург: НПО “Профессионал”, 2006. Т. 12. С. 309, 316.
103. Yurchenko E.N., Matvienko L.G., Kuznetsova L.I., Pankratiev Yu.D., Matveev K.I. // React. Kinet. Catal. Lett. 1976. V. 4. № 2. P. 405.
104. Филиппов А.П., Хярсинг И.В. // Журн. неорг. химии. 1978. Т. 23. № 8. С. 1523.
105. Жижина Е.Г., Панкратьев Ю.Д., Одяков В.Ф., Матвеев К.И. // Журн. неорг. химии. 1999. Т. 44. № 4. С. 561.
106. Zhizhina E.G., Odyakov V.F., Matveev K.I. // Eur. J. Inorg. Chem. 1999. № 6. P. 1009.
107. Кальве Э., Прат А. Микрокалориметрия. Москва: ИЛ, 1963. С. 315.
108. Blanc P., Madic C., Launay J.P. // Inorg. Chem. 1982. V. 21. № 8. P. 2923.
109. Плетнев Р.Н., Ивакин А.А., Горшков В.В., Чирков А.К. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 224. № 1. С. 106.
110. Sasaki Yu. // Nippon kesshogaku kaishi (J. Crystallogr. Soc. Japan). 1975. V. 17. № 2. P. 127.
111. Kirkegaard P., Longo J.M. // Acta Chem. Scand. 1965. V. 19. № 8. P. 1906.
112. Одяков В.Ф., Жижина Е.Г., Максимовская Р.И., Матвеев К.И. // Журн. неорг. химии. 1998. Т. 43. № 9. С. 1451.
113. Zhizhina E.G., Odyakov V.F. // Appl. Catal. A: General. 2009. V. 358. P. 254.

114. Zhizhina E.G., Odyakov V.F. // *React. Kinet. Catal. Lett.* 2008. V. 95. № 2. P. 301.
115. Odyakov V.F., Zhizhina E.G., Maksimovskaya R.I. // *Appl. Catal. A: General.* 2008. V. 342. P. 126.
116. Baes C.A., Mesmer R.E. // *The Hydrolysis of Cations.* New York: Wiley Intersci., 1976. P. 210.
117. Sadakane M., Steckhan E. // *Chem. Revs.* 1998. V. 98. Is. 1. P. 219.
118. Filippov A.P., Härsing I., Kirjanen E., Kirjanen I. // *Eesti NSV Tead. Akad. Toim. Keemia.* 1981. V. 30. P. 235 (in Russ.).
119. Blanc P., Madic C., Launay J.P. // *Inorg. Chem.* 1982. V. 21. P. 2923.
120. Jenkins H.D.B., Marcus Y. // *Chem. Revs.* 1995. V. 95. P. 2695.
121. Zhizhina E.G., Simonova M.V., Odyakov V.F., Matveev K.I. // *Appl. Catal. A: General.* 2007. V. 319. P. 91.
122. Родикова Ю.А., Жижина Е.Г. // *Кинетика и катализ.* 2019. Т. 60. №6. С.770. (Rodikova Yu.A., Zhizhina E.G. // *Kinet. Catal.* 2019. V. 60. № 6. P. 790).
123. Жижина Е.Г., Симонова М.В., Одяков В.Ф., Матвеев К.И. // *Катализ в пром-сти.* 2005. Т. 2. С. 17. (Zhizhina E.G., Simonova M.V., Odyakov V.F., Matveev K.I. // *Kataliz v Prom.* 2005. V. 2. P. 17).
124. Новый справочник химика и технолога. Электродные процессы и др. Санкт-Петербург: НПО "Профессионал", 2004. С. 114 (A New Handbook of Chemistry and Chemical Engineering. Electrolytic Processes. St.-Petersburg: NPO "Professional", 2004. P. 114.).
125. Zhizhina E.G., Odyakov V.F. // *React. Kinet. Catal. Lett.* 2009. V. 98. № 1. P. 51.
126. ГОСТ 5632-72 [№№ 6-31, 6-22, 7-6, 8-2].
127. Жижина Е.Г., Кузнецова Л.И., Матвеев К.И. // *Кинетика и катализ.* 1984. Т. 25. № 5. С. 1095.
128. Кузнецова Л.И., Матвеев К.И., Жижина Е.Г. // *Кинетика и катализ.* 1985. Т. 26. № 5. С. 1029.
129. Жижина Е.Г., Матвеев К.И., Кузнецова Л.И. // *Кинетика и катализ.* 1985. Т. 26. № 2. С. 461.
130. Жижина Е.Г., Кузнецова Л.И., Матвеев К.И. // *Кинетика и катализ.* 1985. Т. 26. № 7. С. 1349.
131. Zhizhina E.G., Kuznetsova L.I., Matveev K.I. // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1986. V. 31. № 1. P. 113.
132. Жижина Е.Г., Кузнецова Л.И., Матвеев К.И. // *Кинетика и катализ.* 1988. Т. 29. № 1. С. 130.
133. А.с. 1027880 СССР. Б.И. 1995. № 32.
134. Zhizhina E.G., Kuznetsova L.I., Maksimovskaya R.I., Pavlova S.N., Matveev K.I. // *J. Molec. Catal.* 1986. V. 38. № 1-2. P. 345.
135. Павлова С. Н., Кузнецова Л.И., Матвеев К.И., Сазонов В.А., Поповский В.В., Жижина Е.Г., Фенелонов В.Б., Гаврилов В.Ю. // *Кинетика и катализ.* 1987. Т. 28. № 2. С. 373.
136. А.с. 1135054 СССР. Б.И. 1994. № 22.
137. Матвеев К.И., Шитова Н.Б., Жижина Е.Г. // *Кинетика и катализ.* 1976. Т. 17. № 4. С. 893.
138. Жижина Е.Г., Шитова Н.Б., Матвеев К.И. // *Кинетика и катализ.* 1981. Т. 22. № 6. С. 1451.
139. А.с. 1669109 СССР. Б.И. 1989. № 3.
140. Zhizhina E.G., Simonova M.V., Odyakov V.F., Matveev K.I. // *React. Kinet. Catal. Lett.* 2003. V. 80. № 1. P. 171.
141. Жижина Е.Г., Одяков В.Ф., Балашов А.Л., Матвеев К.И. // *Катализ в пром-ти.* 2005. № 5. С. 28.
142. Пат. 2230612 РФ. Б.И. 2004. № 17.
143. Пат. 2243818 РФ. Б.И. 2005. № 1.
144. Пат. 2275960 РФ. Б.И. 2006. № 13.
145. Одяков В.Ф., Титова Т.Ф., Матвеев К.И., Крысин А.П. // *Хим.-фарм. журн.* 1992. Т. 26. № 7-8. С. 69.
146. Шнайдман Л.О. Производство витаминов. 2-е изд. Москва: Пищепромиздат, 1973. С. 330.
147. А.с. 2022958 СССР. Б.И. 1994. № 21.
148. Пат. 2061669 РФ. Б.И. 1996. № 16.
149. Пат. 2142935 РФ. Б.И. 1999. № 35.
150. Матвеев К.И., Жижина Е.Г., Одяков В.Ф. // *Хим. пром-сть.* 1996. № 3. С. 173.
151. Пат. 2050345 РФ. Б.И. 1995. № 35.
152. Пат. 2126792 РФ. Б.И. 1999. № 6.
153. Матвеев К.И., Жижина Е.Г., Одяков В.Ф., Коцаренко Н.С., Шмачкова В.П. // *Кинетика и катализ.* 1997. Т. 38. № 1. С. 76. (Matveev K.I., Zhizhina E.G., Odyakov V.F., Kotsarenko N.S., Shmachkova V.P. // *Kinet. Catal.* 1997. V. 38. № 1. P. 64.)
154. Mercier C., Chabardes P. // *Pure Appl. Chem.* 1994. V. 66. № 7. P. 1509.
155. Pat. 2221624 DE, 1972.
156. Pat. 0127888 EP, 1984.
157. Pat. 56140946 JP, 1981.
158. Pat. 60255745 JP, 1985.
159. Pat. 27888 EP, 1987.
160. Pat. 0475272 EP, 1992.
161. Pat. 181827 IN, 1998.
162. Bard A.J., Parsons R., Jordan J. Standard Potentials in Aqueous Solution (IUPAC). New York-Basel: Marcel Dekker, 1985. P. 292.
163. Lissel M., Jansen W., Neumann R. // *Tetrahedron Lett.* 1992. V. 33. № 13. P. 1795.
164. Пат. 1719392 СССР, 1992.
165. Kholdeeva O.A., Golovin A.V., Kozhevnikov I.V. // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1992. V. 6. P. 107.
166. Жижина Е.Г., Одяков В.Ф., Матвеев К.И. // *Катализ в пром-ти.* 2005. № 6. С. 19.
167. Родикова Ю.А., Жижина Е.Г. // *Изв. Вузов. Физика.* 2011. № 12/2. С. 86.
168. Родикова Ю.А., Жижина Е.Г. // *Химия в интересах устойчивого развития.* 2012. Т. 20. № 6. С. 657. (Rodikova Yu.A., Zhizhina E.G. // *Chemistry for Sustainable Development.* 2012. V. 20. № 6. P. 605.)
169. Rodikova Yu.A., Zhizhina E.G. // *J. Chem. Chem. Eng.* 2013. V. 7. № 9. P. 808.
170. Родикова Ю.А., Жижина Е.Г. // *Катализ в пром-ти.* 2019. Т. 19. № 1. С. 19. (Rodikova Yu.A., Zhizhina E.G. // *Kataliz v promyshlennosti.* 2019. V.6. № 1. P. 243.)
171. Finley K.T. The chemistry of the quinonoid compounds. V. II. Part 1. / Eds.: Patai S., Rappoport Z. John Wiley & Sons Ltd., 1988. P. 537.

172. Dauben W.G., Farkas I., Bridon D.P., Chuang C.P., Henegar K.E. // J. Am. Chem. Soc. 1991. V. 113. № 15. P. 5883.
173. Liu C., Bao G., Burnell D.J. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2001. V. 9. P. 2644.
174. Schuber M., Metz P. // Angew. Chem. 2011. V. 123. № 13. P. 3011.
175. Zhao L., Burnell D.J. // Org. Lett. 2006. V. 8. № 1. P. 155.
176. Shiraishi S., Ikeuchi S., Senō M., Asahara T. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1978. V. 51. № 3. P. 921.
177. Parker K.A., Cohen I.D., Padwa A., Dent W. // Tetrahedron Lett. 1984. V. 25. № 43. P. 4917.
178. Yadav J.S., Reddy B.V.S., Swamy T. // Tetrahedron Lett. 2003. V. 44. № 26. P. 4861.
179. Mothe S.R., Susanti D., Chan P.W.H. // Tetrahedron Lett. 2010. V. 51. № 16. P. 2136.
180. Pat. 5654163 USA, 1997.
181. Pat. 4263426 USA, 1981.
182. Mukaiyama T., Shintou T., Fukumoto K. // J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. № 35. P. 10538.
183. Shintou T., Fukumoto K., Mukaiyama T. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 2004. V. 77. № 8. P. 1569.
184. Pat. 1436407 EP, 2006.
185. Tsutsumi N., Ito Y., Sakai W. // Chem. Phys. 2008. V. 344. № 1–2. P. 189.
186. Hirao T., Moriuchi T., Ishikawa T., Nishimura K., Mikami S., Ohshiro Y., Ikeda I. // J. Molec. Catal. A: Chem. 1996. V. 113. № 1–2. P. 117.
187. Pat. 3935247 USA, 1976.
188. Pat. 75–93. 931 JP, 1975.
189. Pat. 2221624 DE, 1972.
190. Pat. 3987068 USA, 1976.
191. Mostaghim R., Ahmadibeni Y. // Acta Chim. Slov. 2003. V. 50. № 3. P. 569.
192. Kolesnik I.G., Zhizhina E.G., Matveev K.I. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2000. V. 153. № 1–2. P. 147.
193. Kolesnik I.G., Zhizhina E.G., Matveev K.I. // React. Kinet. Catal. Lett. 1999. V. 68. № 2. P. 339.
194. Жижина Е.Г., Симонова М.В., Одяков В.Ф., Матвеев К.И. // Химия в интересах устойчивого развития. 2004. Т. 12. № 6. С. 683. (Zhizhina E.G., Simonova M.V., Odyakov V.F., Matveev K.I. // Chemistry for Sustainable Development. 2004. V. 12. № 6. P. 663.)
195. Oxidation and reduction of phenols. The Chemistry of the Hydroxyl Group. Part 1. Chap. 10 / Ed. Patai S. The Hebrew University, Jerusalem. London: Wiley, 1971.
196. Родикова Ю.А., Жижина Е.Г., Пай З.П. // Международный научно-исследовательский журнал. 2017. Т. 65. № 11(4). С. 126. (Rodikova Yu.A., Zhizhina E.G., Pai Z.P. // Int. Research J. 2017. V. 65. № 11(4). P. 126.)
197. Родикова Ю.А., Жижина Е.Г., Пай З.П. // Международный научно-исследовательский журнал. 2017. Т. 66. № 12(4). С. 155. (Rodikova Yu.A., Zhizhina E.G., Pai Z.P. // Int. Research J. 2017. V. 66. № 12(4). P. 155.)
198. Rodikova Yu.A., Zhizhina E.G., Pai Z.P. // Appl. Catal. A: General. 2018. V. 549. P. 216.
199. Rodikova Yu.A., Zhizhina E.G., Pai Z.P. // React. Kinet. Mech. Catal. 2018. V. 124. P. 469.
200. Rodikova Yu.A., Zhizhina E.G., Pai Z.P. // Chem. Select. 2018. V. 3. № 16. P. 4200.
201. Ma J., Wang M., Du Z., Chen C., Gao J., Xu J. // Polym. Chem. 2012. V. 3. P. 2346.
202. van Putten R.-J., van der Waal J.C., E. de Jong, Rasrendra C.B., Heeres H.J., de Vries J.G. // Chem. Rev. 2013. V. 113. P. 1499.
203. Delidovich I., Hausoul P.J.C., Deng L., Pfützenreuter R., Rose M., Palkovits R. // Chem. Rev. 2016. V. 116. P. 1540.
204. Nie J.F., Liu H.C. // Pure Appl. Chem. 2012. V. 84. P. 765.
205. Sádaba I., Gorbanev Y.Y., Kegnaes S., Putluru S.S.R., Berg R.W., Riisager A. // ChemCatChem. 2013. V. 5. P. 284.
206. Antonyraj C.A., Jeong J., Kim B., Shin S., Kim S., Lee K.-Y., Cho J.K. // J. Ind. Eng. Chem. 2013. V. 19. P. 1056.
207. Родикова Ю.А., Жижина Е.Г. // Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии. VI Всероссийская научная молодежная школа-конференция (18–20 мая 2020, Омск) [Электронный ресурс]: сборник тезисов докладов. ИК СО РАН. 2020. С. 05–106. УД-1-36—ISBN9785906376282.
208. Rodikova Yu.A., Zhizhina E.G. // Reac. Kinet. Mech. Catal. 2020. V. 130. № 1. P. 403.
209. Жижина Е.Г., Симонова М.В., Русских В.В., Матвеев К.И. // Катализ в пром-ти. 2005. № 1. С. 12.
210. Zhizhina E.G., Odyakov V.F. // ChemCatChem. 2012. V. 4. P. 1405.
211. Gogin L., Zhizhina E. // Modern Res. Catal. 2013. V. 2. P. 90.
212. Гогин Л.Л., Жижина Е.Г., Пай З.П., Пармон В.Н. // Изв. РАН. Сер. хим. 2015. Т. 64. № 9. P. 2069. (Gogin L.L., Zhizhina E.G., Pai Z.P., Parmon V.N. // Russ. Chem. Bull. 2015. V. 64. № 9. P. 2069.)
213. Gogin L., Zhizhina E. // Modern Res. Catal. 2014. V. 3. № 2. P. 57.
214. Гогин Л.Л., Жижина Е.Г. // Катализ в пром-ти. 2014. Т. 4. С. 33. (Gogin L.L., Zhizhina E.G. // Kataliz v promyshlennosti. 2014. V. 6. № 4. P. 273.)
215. Гогин Л.Л., Жижина Е.Г., Пай З.П. // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 1. С. 75. (Gogin L.L., Zhizhina E.G., Pai Z.P. // Kinet. Catal. 2019. V. 60. № 1. P. 75.)
216. Гогин Л.Л., Жижина Е.Г., Пай З.П. // Катализ в пром-ти. 2016. Т. 16. № 3. С. 24. (Gogin L.L., Zhizhina E.G., Pai Z.P. // Kataliz v promyshlennosti. 2016. V. 8. № 4. P. 310.)
217. Anthraquinone, in Kirk-Othmer Encyclopedia of chemical technology, 5th Ed. 2006. V. 2.
218. Жижина Е.Г., Матвеев К.И., Русских В.В. // Химия в интересах устойчивого развития. 2004. Т. 1. № 1. С. 47. (Zhizhina E.G., Matveev K.I., Russkikh V.V. // Chemistry for Sustainable Development. 2004. V. 1. № 1. P. 47.)

219. Гогин Л.Л., Жижина Е.Г., Пай З.П. // Кинетика и катализ. 2018. Т. 59. № 5. С. 566. (Gogin L.L., Zhizhina E.G., Pai Z.P. // Kinet. Catal. 2018. V. 59. № 5. P. 578.)
220. Gogin L.L., Zhizhina E.G., Pai Z.P. // Modern Res. Catal. 2019. V. 8. P. 1.
221. Симонова М.В., Жижина Е.Г. // Химия в интересах устойчивого развития. 2005. Т. 13. № 3. С. 479. (Simonova M.V., Zhizhina E.G. // Chemistry for Sustainable Development. 2005. V. 13. № 3. P. 477.)
222. Гогин Л.Л., Жижина Е.Г. // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 2. С. 254. (Gogin L.L., Zhizhina E.G. // Kinet. Catal. 2020. V. 61. № 2. P. 276.)
223. Гогин Л.Л., Жижина Е.Г. // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 4. С. 469. (Gogin L.L., Zhizhina E.G. // Kinet. Catal. 2020. V. 61. № 4. P. 516.)
224. Жижина Е.Г., Одяков В.Ф., Симонова М.В. // Кинетика и катализ. 2008. Т. 49. № 6. С. 814. (Gogin L.L., Zhizhina E.G. // Kinet. Catal. 2008. V. 49. № 6. P. 773.)
225. Zhizhina E.G., Odyakov V.F. // Int. J. Chem. Kinet. 2014. V. 46. № 9. P. 567.

Catalysts Based on High-Vanadium Solutions Molybdovanadophosphoric Heteropolyacids: Achievements, Challenges, and Prospects

E. G. Zhizhina¹, L. L. Gogin^{1, *}, Yu. A. Rodikova¹, and V. I. Bukhtiyarov¹

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

*e-mail: gogin@catalysis.ru

A retrospective review based on the authors' work is devoted to the consideration of homogeneous catalytic systems based on aqueous solutions of Mo–V–P heteropoly acids (HPA- x , x – number of vanadium atoms). These catalytic systems first proposed at the Boreskov Institute of Catalysis for the implementation of oxidative reactions. The properties and methods of synthesis of HPA- x solutions, the most promising processes in their presence, as well as problems that arise when using HPA- x solutions, and ways to eliminate them are considered. The prospects for creating industrial processes based on modified high-vanadium solutions of HPA- x non-keggin compositions are shown.

Keywords: heteropoly acids, homogeneous catalysis, oxidation, diene synthesis, regeneration

Посвящается 125-летней годовщине со дня рождения
лауреата Нобелевской премии
академика Николая Николаевича Семенова

ОПРЕДЕЛЯЮЩАЯ РОЛЬ ЗАКОНОВ ЦЕПНЫХ РЕАКЦИЙ В ПРОЦЕССАХ ГОРЕНИЯ, ВЗРЫВА И ДЕТОНАЦИИ ГАЗОВ

© 2021 г. В. В. Азатын*

Объединенный институт высоких температур РАН, ул. Ижорская, 13, стр. 2, Москва, 125412 Россия

*e-mail: vylenazatyay@yandex.ru

Поступила в редакцию 28.10.2020 г.

После доработки 12.11.2020 г.

Принята к публикации 12.11.2020 г.

Показано, что открытые Н.Н. Семеновым явление разветвления реакционных цепей и особенности механизма цепного горения при низких давлениях (в отсутствие саморазогрева) играют решающую роль также при высоких давлениях, в распространении пламени, во взрыве и детонации. Выяснен физико-химический механизм, обеспечивающий большие скорости и ускорения реакций, расходование реагентов за стотысячные доли секунды, переход горения во взрыв и детонацию. Получили объяснение основные закономерности всех режимов горения, необъяснимые ранее. Разработаны химические методы управления горением, взрывом и детонацией, основанные на законах цепных реакций.

Ключевые слова: цепные реакции, энергия активации, горение, взрыв, детонация, скорость реакции, разветвление цепей

DOI: 10.31857/S0453881121020015

Имя всемирно известного ученого, лауреата Нобелевской премии Николая Николаевича Семенова неразрывно связано с наукой о химической кинетике, о процессах горения и взрыва. Нашей общественности Н.Н. Семенов хорошо известен как один из основных создателей ядерного щита нашей страны и как руководитель последующих испытаний созданного атомного оружия. Известно, что руководимый Н.Н. Семеновым Институт химической физики тоже участвовал в разработке водородной бомбы. Настоящая статья посвящена роли теории цепных реакций Н.Н. Семенова в развитии стратегически важной области науки о процессах распространения пламени, взрыва и детонации газов.

Открытие Н.Н. Семеновым разветвленно-цепных процессов (РЦП) [1–3] ознаменовало наступление качественно нового этапа в развитии науки о кинетике и механизме химических процессов и науки о процессах горения. Значимость открытия состоит не только в обнаружении не

имеющих аналогов закономерностей процессов горения, возникающих и протекающих практически без повышения температуры, при давлениях в сотни раз ниже атмосферного. Еще более значимым оказалось выявление принципиально нового механизма горения, реализующегося несмотря на крайне низкие концентрации. Было установлено, что большие скорости этих процессов определяются участием в них высокоактивных частиц — свободных атомов и радикалов, которые в реакциях с исходными реагентами не только регенерируются, но и размножаются. В результате таких реакций реализуются разветвленные реакционные цепи, обеспечивающие прогрессирующее самоускорение процесса даже без повышения температуры. Таким образом, Н.Н. Семеновым был выявлен новый рациональный канал использования системой внутренней энергии исходных реагентов для самоускорения процесса, принципиально отличный от саморазогрева. Последующие исследования показали, что цепной путь использования энергетических ресурсов для горения значительно рациональнее не только при крайне низких давлениях, но также при всех более высоких давлениях. Поэтому теория разветвленно-цеп-

Обозначения: РЦП — разветвленно-цепной процесс, НЦ — носители цепей, УВ — ударная волна, КВД — камера высокого давления, КНД — камера низкого давления.

ных реакций во многом служит базой для учения о горении газов.

В настоящей работе рассматривается развитие представлений о физико-химических механизмах и факторах, определяющих закономерности горения, взрыва и детонации газов, учитывающих их цепную природу, а также роли теории цепных реакций Н.Н. Семенова в развитии науки об этих процессах.

Известно, что к воспламенению и горению способны привести два разных по своей природе фактора — цепная лавина и саморазогрев.

ТЕПЛОВОЕ ВОСПЛАМЕНЕНИЕ

Горение, вызванное прогрессивным ускорением реакции в результате саморазогрева, принято называть тепловым. Н.Н.Семеновым [3, 4] было показано, что тепловое воспламенение реализуется, если скорость тепловыделения (q_+) больше, чем скорость теплоотвода (q_-) и если при этом с повышением температуры тепловыделение ускоряется больше, чем теплоотвод:

$$q_+ \geq q_-, \quad (1)$$

$$dq_+/dT \geq dq_-/dT. \quad (2)$$

Здесь T — температура, q_+ — произведение скорости реакции (W) и теплового эффекта ($\bar{Q}$):

$$q_+ = W\bar{Q}. \quad (3)$$

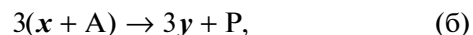
Соотношение (1) относится к саморазогреву. Соотношение же (2) соответствует режиму, в котором при повышении температуры скорость тепловыделения возрастает больше, чем скорость теплоотвода. Одновременное выполнение условий (1) и (2) приводит к прогрессирующему накоплению тепла в системе, к более интенсивному ускорению реакции, к воспламенению. Теорию горения, рассматривающую саморазогрев как единственный фактор самоускорения реакции, принято называть тепловой.

Вскоре после открытия РЦП Н.Н. Семеновым на примере горения паров фосфора такого же типа механизм был выявлен в горении водорода С. Хиншельвудом [5]. Длительное время цепное горение изучали лишь для выяснения закономерностей, вызванных цепной природой реакций. С этой целью реакции проводили при давлениях во много десятков и сотен раз ниже атмосферного, при которых горение практически не сопровождается саморазогревом. Поэтому теория цепных реакций рассматривала только их изотермические режимы. При более высоких давлениях саморазогрев становится значительным, и такие процессы считались тепловым горением без заметной роли реакционных цепей. В настоящей работе рас-

сматривается роль цепного механизма в реакциях горения, взрыва и детонации газов.

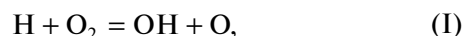
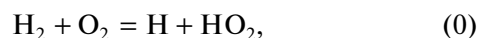
ЦЕПНОЕ ВОСПЛАМЕНЕНИЕ

Разветвленно-цепным процессам соответствует следующая обобщенная схема:



где x и y — свободные атомы и радикалы, A и B — исходные молекулы, P — конечный продукт.

Например, в модельном разветвленно-цепном процессе окисления водорода атомы и радикалы — носители цепей (**НЦ**), образуются, регенерируются и размножаются в следующих реакциях:

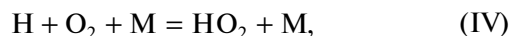


Поскольку **НЦ**, появившиеся в стадиях развития цепи (I)–(III), участвуют в развитии реакционных цепей, образуя новые ветви, то цепь разветвляется. Методом частичных квазистационарных концентраций [3] система кинетических уравнений атомов и радикалов приводится к одному уравнению, относящемуся к той частице, реакции которой лимитируют разветвление цепей. Из этой схемы следует, что скорость расхода O_2 равна

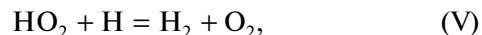
$$W = -\frac{d[B]}{dt} = \omega_0 + k_1[B]n, \quad (4)$$

где ω_0 — скорость реакции (0), n — концентрации атомов и радикалов — носителей цепей (**НЦ**), k_1 — эффективная константа скорости лимитирующей стадии процесса (обычно стадии разветвления), $[B]$ — концентрация O_2 .

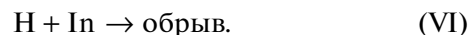
НЦ вступают также в реакции образования малоактивных продуктов, неспособных участвовать в цепном горении. В этих реакциях цепь обрывается. В процессе окисления водорода такими стадиями являются адсорбция **НЦ** и реакция



если радикал HO_2 затем адсорбируется или вступает, например, в реакцию



а также реакция с ингибитором (**In**)



Изменению величины n соответствует следующее уравнение [2, 3]:

$$\frac{dn}{dt} = \omega_0 + (f - g)n = \omega_0 + \varphi n, \quad (5)$$

где f и g — скорости размножения или гибели НЦ при их единичных концентрациях, равные

$$f = 2k_1[B] = 2k_1^0 e^{-\frac{E_1}{RT}} [B], \quad g = k_{\text{эф}}, \quad (6)$$

$k_{\text{эф}}$ — суммарная эффективная константа скорости расходования НЦ.

В условиях, при которых $g > f$, устанавливается низкая концентрация НЦ, определяемая соотношением скоростей их образования и гибели. В условиях же, когда происходит лавинное размножение НЦ, лавинообразно ускоряется также расходование исходных реагентов. Таким образом, условием цепного воспламенения является неравенство

$$\varphi = f - g > 0. \quad (7)$$

Долгое время было принято считать, что в силу экспоненциальной зависимости скорости реакции от температуры саморазогрев ускоряет реакцию намного сильнее, чем цепная лавина. Поэтому в условиях саморазогрева воспламенение считалось результатом только тепловыделения. До последнего времени в теории горения, взрыва и детонации газов, а также в работах, использующих основные положения этой теории, во всех фундаментальных монографиях и энциклопедиях роль реакционных цепей в горении с саморазогревом игнорировали, а в ряде случаев даже отрицали [5–12]. В теории теплового горения химический процесс представляют гипотетической одностадийной реакцией между исходными молекулами. Такой реакции приписывают эффективную константу скорости, определенную из кинетических данных брутто-процесса при допущении о его первом или редко втором кинетическом порядке. Согласованность расчета с той или иной экспериментальной величиной получается в результате того, что используются уравнение гипотетической одностадийной реакции и входные параметры, рассчитанные из данных по изучению горения при том же допущении об одностадийности реакции (например, [11]).

Температурной зависимости скорости реакции приписывают закон Аррениуса, вопреки тому, что этот закон относится не к скорости реакции, а к константе скорости. Публикации, игнорирующие цепной характер горения, встречаются и в настоящее время [13–15].

При численном моделировании горения преследуется цель лишь описать (но не объяснить) ту или иную частную закономерность на базе принятых реакционных схем. Достоверность результатов невелика в силу ограниченности информа-

ции о механизмах реакций и константах скоростей. Утверждения о якобы известном детальном механизме горения углеводородов неправильные, даже если не считать неопределенности, вызванные образованием диспергированной сажи и ее реакциями. Формальный характер моделирования проявляется, например, в том, что в некоторых работах [16, 17] говорится о тепловом, а не цепном характере горения водорода. Между тем известно, что межмолекулярные реакции чрезвычайно медленны и не способны поддержать горение даже после сильного инициирования (см. ниже). Без учета цепной природы горения остаются нерешенными фундаментальные проблемы, относящиеся к существу явления горения во всех его режимах. Ниже приводятся примеры.

НЕВОЗМОЖНОСТЬ ОБЪЯСНЕНИЯ ГОРЕНИЯ, ВЗРЫВА И ДЕТОНАЦИИ ГАЗОВ БЕЗ УЧЕТА ЦЕПНОЙ ПРИРОДЫ РЕАКЦИИ

1. Теория горения, не учитывающая цепную природу реакций горения, взрыва и детонации газов, не способна объяснить даже факт протекания этих процессов. Действительно, энергии активации реакции, например, H_2 и CH_4 непосредственно с O_2 более 220 кДж/моль [18, 19]. Предэкспоненциальные же множители констант скорости, естественно, не превышают известную частоту двойных столкновений, близкую 10^{-10} в расчете на одну частицу в 1 см^3 . Поэтому характеристические времена таких реакций в области атмосферного давления при температурах горения в тысячи раз больше характеристического времени теплоотвода, и межмолекулярные реакции даже не сопровождаются саморазогревом. Между тем, в указанных условиях стехиометрические смеси водорода и метана с воздухом воспламеняются и выгорают за доли миллисекунды, показывая, что реальная реакция протекает не по межмолекулярному пути.

2. Теория теплового горения не может объяснить важное для практики сильное влияние малых примесей на горение и взрыв газов. Эта теория не объясняет также зависимость характеристик горения от химических свойств контактирующих твердых поверхностей.

3. Учет реакции только валентно-насыщенных соединений не позволяет объяснить наблюдаемое сильное ускорение реакции при повышении температуры. Например, при нагревании смеси H_2 с O_2 при 1 атм от 823 до 853 К константа скорости межмолекулярной реакции (0), характеризующейся энергией активации 225 кДж/моль, увеличится лишь на ~5%. На такую же малую величину возрастет скорость межмолекулярной реакции. Между тем, эксперимент показывает, что при таком нагреве смесь воспламеняется и выго-

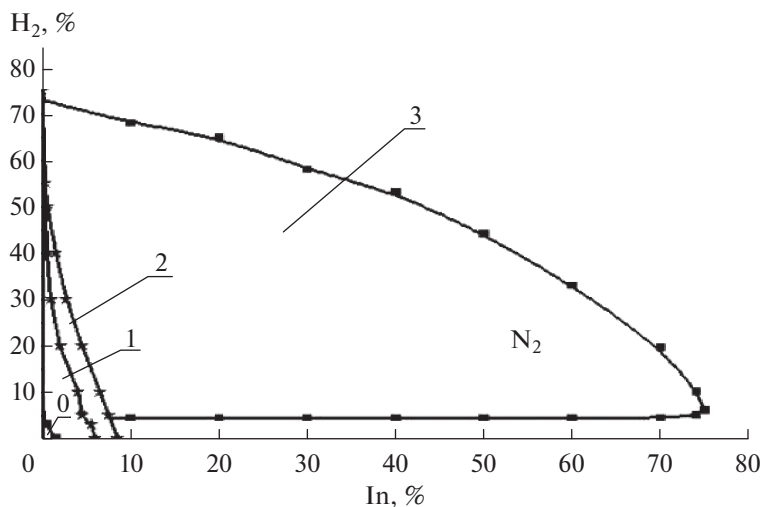


Рис. 1. Области воспламенения смесей водорода с воздухом в присутствии: изобутена (1), пропилена (2) и азота (3). Смесей, содержащих менее 3% водорода и 2% изобутена (область 0 вблизи центра координат), воспламенить не удалось.

рает за малые доли миллисекунды, т.е. скорость от температуры зависит несравненно сильнее, чем экспоненциальная функция [12].

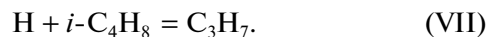
Анализ таких противоречий поставил перед нами кардинальный вопрос: каковы особенности физико-химического механизма реакций, обеспечивающие столь быстрое протекание горения, взрыва и детонации газов? Изучение закономерностей этих процессов привело нас к выводу, что в области атмосферного и повышенных давлений эти реакции, вопреки общепринятым представлениям, протекают при решающем участии свободных атомов и радикалов, реакции которых представляют собой неизотермические цепные процессы.

ДОКАЗАТЕЛЬСТВО ЦЕПНОЙ ПРИРОДЫ ГОРЕНИЯ ГАЗОВ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

Цепной характер всех режимов горения газов при атмосферном и повышенных давлениях был доказан экспериментами, показавшими, что при исключении цепной лавины воспламенение и взрыв не происходят, несмотря на неизменность всех остальных характеристик реакционной смеси, при которых эти процессы протекают при наличии реакционных цепей [20–25]. Для исключения цепного пути реакций использовали явление ингибирования, при котором малые присадки ингибиторов перехватывают свободные атомы и радикалы, обрывают реакционные цепи и блокируют горение.

Реакции проводили в стальных реакторах и в ударной трубе. Горение заранее составленной смеси инициировали искрой, взрывом раскаленной проволоки или падающей ударной волной. Сиг-

налы датчиков хемилюминесценции и давления поступали в многоканальный осциллограф, связанный с компьютером. Воспламенение регистрировали по появлению пиков на осциллограммах хемилюминесценции и давления, а также по падению давления смеси после завершения горения вследствие уменьшения числа молей реагентов. На рис. 1 видно, что смеси, содержащие менее 3% водорода и 2% изобутена (область 0 вблизи центра координат), воспламенить не удастся, а 2.5% ингибитора предотвращают воспламенение всех смесей, содержащих более 20% H_2 . После запуска искры скачки давления и хемилюминесценция, присущие воспламенению, не регистрируются. Хроматографический анализ показывает, что после опытов с ингибитором концентрация O_2 в смеси остается неизменной с точностью 0.03%. Отсутствие хемилюминесценции и скачка давления, неизменность концентраций исходных реагентов после искры однозначно показывают, что присадкой ингибитора воспламенение предотвращено. Обрыв цепей происходит по реакции:



Неизменность концентрации O_2 показывает также, что в смеси с ингибитором искра не способна вызвать реакцию непосредственно между H_2 и O_2 . Аналогичное влияние оказывают присадки других низших олефинов. На рис. 1 видно, что, в отличие от ингибиторов, при таких же добавках N_2 смеси водорода с воздухом воспламеняются и горят так же, как и в отсутствие присадок.

Воспламенение имеет цепную природу также при высоких начальных температурах [22–25]. Разработанные в этих исследованиях методы позволяют повысить температуру газа с помощью ударной волны за доли микросекунды на тысячи

градусов, инициировать горение и следить за влиянием ингибиторов на развитие горения при заданных начальных температурах, однородных по объему реактора. Установка была снабжена аппаратурой для измерения скорости ударной волны (УВ), регистрации давления, методиками эмиссионной и абсорбционной спектроскопии. Камеры высокого давления (КВД) и низкого давления (КНД) ударной трубы разделены диафрагмой. КВД заполняли толкающим газом. КНД служил реактором. Разогрев смеси до заданной температуры создавался падающей УВ, возникающей при разрыве диафрагмы. Параметры газа во фронте УВ рассчитывали с использованием известной программы по измеренной скорости УВ и начальным параметрам смеси. При сильном инициировании горение переходило в детонацию. Эксперименты показывают, что в присутствии ингибиторов воспламенение не происходит даже при высоких начальных температурах и при очень сильном инициировании [22–25]. Например, смесь, воспламеняющаяся в отсутствие ингибиторов при 930 К и 60 кПа, не воспламеняется даже при 1130 К и давлении 84 кПа в результате подавления цепной лавины 0.7% пропилена. Для воспламенения смеси с таким содержанием пропилена приходится увеличить скорость инициирующей УВ и тем самым повысить температуру и давление соответственно до 1140 К и 0.85 атм. При дальнейшем увеличении содержания ингибитора минимальная температура самовоспламенения становится еще выше. Повышаются и критические давления воспламенения. Таким образом, даже при очень высоких температурах молекулярные реагенты непосредственно между собой не реагируют и, значит, в согласии с нашим выводом, в отсутствие цепной лавины высокие температуры условия горения не обеспечивают. Более подробно методика и результаты описаны в публикациях [23, 25].

Эксперимент и расчеты показывают, что при атмосферном давлении саморазогрев и его влияние становятся заметными лишь в уже развивающемся цепном горении. Определяющую роль цепной лавины в уже развившемся горении показывают эксперименты по гашению пламени под воздействием ингибиторов, образованных в ходе горения [23].

Таким образом, реакции горения газов при атмосферном давлении целиком являются цепными и протекают по законам цепных процессов. Объяснение получили большие скорости реакций, обеспечивающие выгорание смеси за доли миллисекунды. Также получен ответ на фундаментальный вопрос о причинах и физико-химическом механизме, обеспечивающем протекание быстрых реакций воспламенения, горения и взрыва. Указанная же выше важная особенность горения — очень сильное самоускорение реакций, определяется специфическим характером температурной зависимости скорости цепных процессов.

ОСОБЕННОСТИ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ В ГОРЕНИИ И ДЕТОНАЦИИ

Теория теплового горения и ее методы основаны на представлениях, по которым температурная зависимость скорости соответствует закону Аррениуса (например, [3–13]). Считается также, что зависимость скорости реакции и ее константы от температуры зависят тем сильнее, чем больше энергия активации (например, [7, 10, 11]). В работах [22–24], однако, было показано, что эти представления неправильные, противоречат экспериментам и не объясняют скорости реакций в горении и детонации. Было выяснено также, что экспоненциальный множитель, входящий в константу скорости, не описывает зависимость скорости реакции от температуры, присущую горению. Представления о соответствии температурной зависимости скорости реакции функции Аррениуса противоречат, прежде всего, закону действующих масс, согласно которому скорость равна произведению константы скорости и концентрации реагентов. Эти множители являются разными функциями от температуры и в ходе горения изменяются по разным законам. Даже в простейшей реакции первого кинетического порядка скорость равна

$$-\frac{dC}{dt} = W(T, t) = k(T, t)C(T, t). \quad (8)$$

Из этого уравнения видно, что изменение скорости при изменении температуры равно

$$\frac{\partial W}{\partial T} = k(T, t) \frac{\partial C(T, t)}{\partial T} + C(T, t) \frac{\partial k(T, t)}{\partial T}. \quad (9)$$

Отождествление температурных зависимостей величин $W(T, t)$ и $k(T, t)$ означает необоснованное игнорирование первого слагаемого в уравнении (9).

Зависимость концентрации от температуры незначительна только в начальный момент. В ходе же реакции функция $C(T, t)$ изменяется по кинетическим законам, разным в разных реакциях и в разных условиях. Коренное различие температурных зависимостей скорости и константы скорости покажем сначала на примере реакции первого порядка. Интегрирование уравнения (11) приводит к следующим выражениям:

$$C(T, t) = C_0 \exp \left[- \int_{t_0}^t k(T, t) dt \right], \quad (10)$$

$$W(T, t) = k(T, t) C_0 \exp \left[- \int_{t_0}^t k(T, t) dt \right], \quad (11)$$

где C_0 — начальная концентрация. Мы видим, что величина $k(T, t)$ входит в выражение (11) не только как множитель перед C_0 , но также в экспоненту в выражении (10). Очевидно, что изменяющаяся в хо-

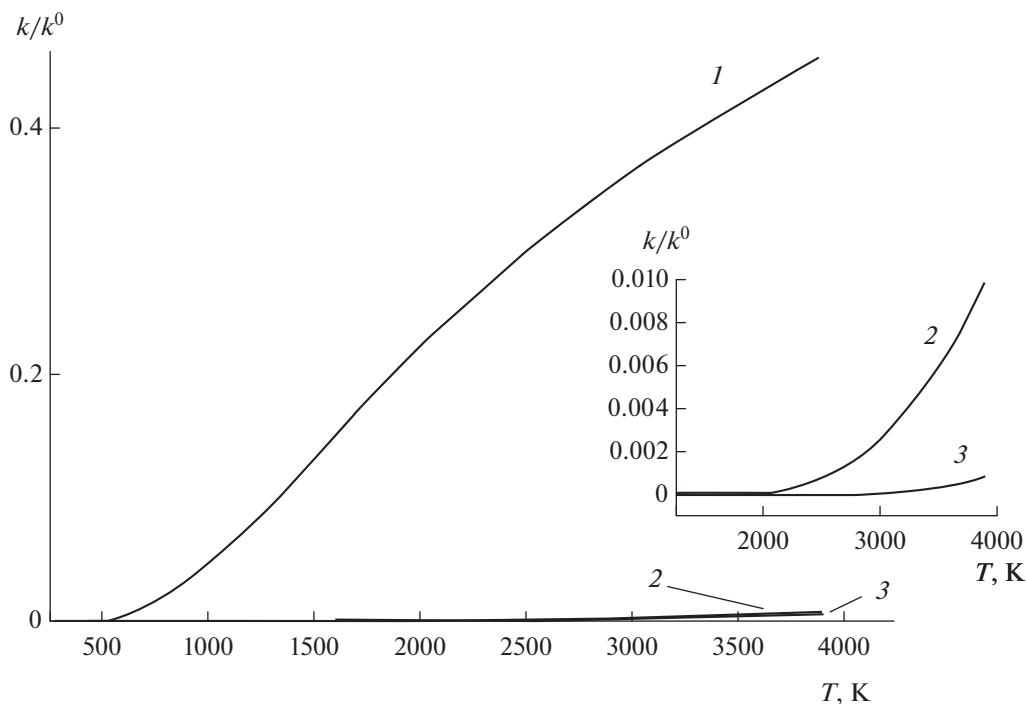


Рис. 2. Графики функции $k/k^0 = e^{-E/RT}$ при различных значениях энергии активации, кДж/моль: 1 – 25, 2 – 150, 3 – 225. На вставке показан участок высоких температур ([22]).

де горения функция $C(T, t)$ во многом определяет температурную зависимость скорости также в реакциях других типов. Роль функции $C(T, t)$ особенно велика в цепных реакциях.

Неправильными оказались также представления, по которым более сильной температурной зависимости $W(T)$ и $k(T)$ соответствует большая энергия активации. Ошибка вызвана тем, что вместо абсолютных величин изменений $W(T)$ и $k(T)$ рассматриваются *относительные* величины, т.е. $\frac{\Delta k}{k}$ и $\frac{\Delta W}{W}$, которые не определяют кинетику реакции. Влияния температуры на скорости реакции и тепловыделения определяются не относительными величинами изменений $k(T)$ и $W(T)$, а *абсолютными* величинами Δk и ΔW . Именно абсолютная величина изменения скорости определяет величину саморазогрева, переходы во взрыв и в детонацию.

Из выражения константы скорости

$$k(T) = k^0 e^{-\frac{E}{RT}} \quad (12)$$

следует, что

$$dk = \frac{\partial k}{\partial T} dT = k^0 e^{-\frac{E}{RT}} \frac{E}{RT^2} = k \frac{E}{RT^2}. \quad (13)$$

В силу больших энергий активации межмолекулярных реакций экспоненциальный множитель

в константе скорости крайне мал. Поскольку, кроме того, величина k^0 не может превышать частоту двойных столкновений, то при большой энергии активации очень малы и абсолютный рост константы скорости, и ее температурная зависимость $\frac{\partial k}{\partial T}$. В таких реакциях распространение пламени и детонация не могут осуществиться.

Поскольку константы скорости реакций атомов и радикалов намного больше, чем константы межмолекулярных реакций, то температурная зависимость констант скоростей реакций активных частиц так же, как и самих скоростей, намного сильнее. Это различие показано на графиках функции (12) на рис. 2, а также в формуле (13). Из этого рисунка следует, что межмолекулярные реакции не могут обеспечить горение не только вследствие очень малых величин констант скорости, но также вследствие того, что даже при сильном повышении температуры внешним источником рост абсолютной величины их констант скорости крайне мал.

ЗАКОН ЭКСПОНЕНТЫ В ПОЛОЖИТЕЛЬНОЙ ЭКСПОНЕНТЕ

При реальных предэкспоненциальных множителях констант скорости бимолекулярных реакций функция $e^{-\frac{E}{RT}}$ не описывает наблюдаемый рез-

кий рост скорости реакции в развивающемся процессе независимо от значения E и режима горения. Это указывает на то, что характер реальной температурной зависимости скорости коренным образом отличается от используемой в этих целях функции Аррениуса.

Чрезвычайно сильная температурная зависимость скорости определяется следующей особенностью кинетики изменения концентраций НЦ. В каждый момент времени и при каждом данных величинах f и g скорость изменения концентрации НЦ находится в обратной связи с концентрацией n , как это видно также из уравнения (6). При этом, если $f > g$, то обратная связь положительная, и, значит, величина n возрастает во времени экспоненциально, даже при постоянной температуре. В эту экспоненту в качестве множителя времени t входит разность $f - g$. В величину f входит константа скорости разветвления k_1 со своим фактором Больцмана в соответствии с выражением (7). Таким образом, при $f > g$ величины n и W зависят от температуры по закону экспоненты, находящейся в положительном показателе степени. Поскольку функциональная зависимость “экспоненты в положительной экспоненте” осуществляется при каждой данной температуре, то она выполняется в ходе горения. При наличии диффузионного члена в уравнениях указанная обратная связь сохраняется.

При временах $t > t_0 \cong 3/\varphi$, когда в уравнениях (5) и (6) уже можно пренебречь величиной w_0 . Интегрирование уравнения (6) с учетом выражения f по формуле (7) и температурной зависимости k_1 приводит к следующей зависимости n от температуры и времени:

$$n = n_0 \exp \int_{t_0}^t \left[\exp \left(-\frac{E_p}{RT} \right) - g \right] dt. \quad (14)$$

Здесь E_p — энергия активации разветвления, n_0 — концентрация НЦ при t_0 , величина f_0 равна произведению $2k_1^0$ [В], где k_1^0 — предэкспоненциальный множитель константы скорости k_1 .

Большие скорости и резкое ускорение процесса при повышении температуры вызваны, прежде всего, сильным ускорением реакций активных частиц Н и ОН с O_2 и H_2 соответственно. Благодаря большим величинам констант скорости k_1 и k_2 этих реакций, велики также скорости роста их абсолютных величин с температурой (рис. 2). Ускоряющееся в этих реакциях размножение активных частиц по закону экспоненты в положительной экспоненте (14) вместе с возрастающей k_1 обеспечивают те скорости процесса, которые присущи взрыву и детонации.

При подстановке n из выражения (14) в уравнение скорости (5) получается [21–24]

$$\frac{W}{[B]} = k_1 n_0 \exp \int_{t_0}^t [f_0 \exp(-E/RT) - g] dt. \quad (15)$$

Из выражения (15) видно, что скорость возрастает также с ростом времени. Именно такая сильная зависимость скорости от температуры и времени,

в отличие от функции $e^{-\frac{E}{RT}}$, обуславливает распространение пламени, самоускорение реакции в режиме цепно-теплого взрыва и легкий переход горения в цепно-тепловой взрыв и детонацию.

В силу очень сильной зависимости от температуры концентраций активных частиц и скорости крайне велика роль градиентов этих величин. Градиенты во многом определяются гетерогенными реакциями. Из уравнения (15) следует также, что при разбавлении смеси инертным газом вследствие снижения концентрации окислителя В экспоненциально уменьшаются скорости реакции и тепловыделения. Таким образом, даже небольшие присадки инертных газов экспоненциально усиливают тормозящее воздействие ингибиторов. Этот эффект (синергизм инертным газом) был использован для усиленного ингибирования возгораний метано-воздушных смесей. На рис. 3 приведены результаты проведенных в различных организациях испытаний по предотвращению возгораний и взрывов метано-воздушных смесей с использованием (кривая 1) и без использования явления синергизма (кривая 2) [26]. Критические условия предотвращения возгорания, инициированного локальным источником, не зависят от объема реактора, поскольку ингибитор подавляет возгорание у самого очага инициирования. Этим объясняется количественное согласие результатов всех испытаний, проведенных в различных испытательных центрах в камерах разной формы и в объемах от 3.2 л до 43 м³.

ОПРЕДЕЛЯЮЩАЯ РОЛЬ ЦЕПНОЙ ЛАВИНЫ В РАСПРОСТРАНЕНИИ ПЛАМЕНИ И ДЕТОНАЦИИ

Очевидно, что необходимой стадией детонации является повышение температуры свежей смеси, вызванное теплом, поступающим из прилегающего горящего слоя, и сжатием ударной волной. В теории теплового горения объяснение воспламенения газов при нагревании было основано на модели реакции валентно-насыщенных соединений [5–13]. Однако, как было показано выше (рис. 3) и в работах [23, 24], вследствие больших величин энергий активации таких реакций крайне малы не только их скорости, но и абсолютные величины *роста* скорости при нагревании даже до 4000 К. Таким образом, теория, учитывающая

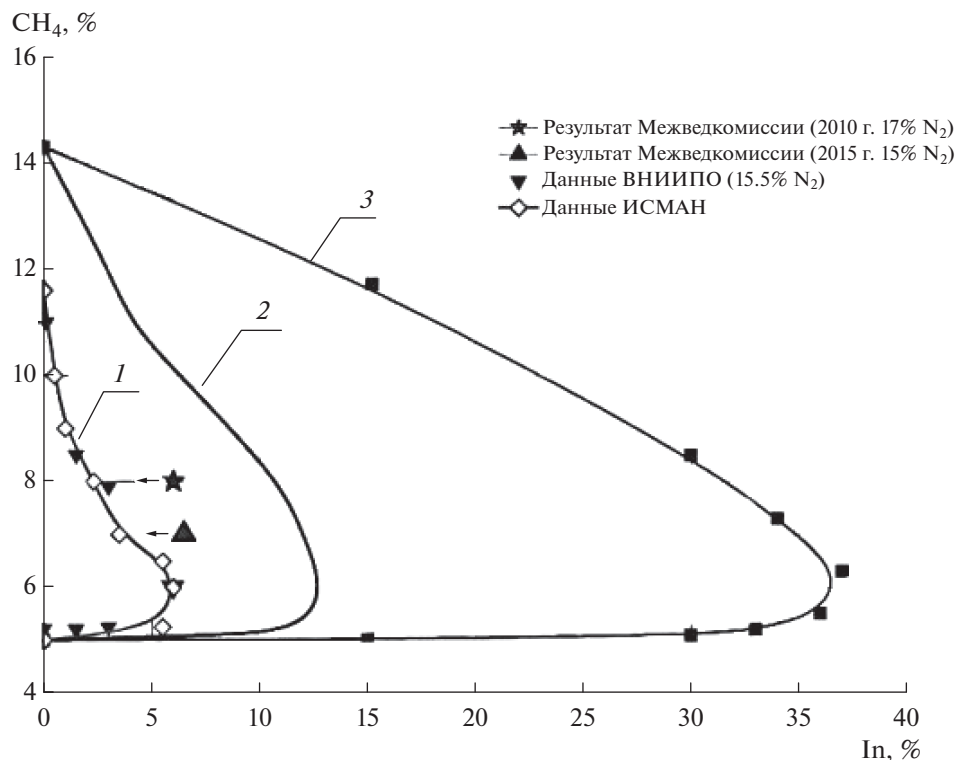


Рис. 3. Сужение концентрационных пределов возгорания метано-воздушных смесей ингибитором CF₃H с использованием эффекта синергизма инертным газом (1) и без использования его (2) по данным различных организаций. Кривая (3) — влияние азота на концентрационные пределы воспламенения смесей метана с воздухом.

реакции только валентно-насыщенных соединений, при учете реальных расчетных параметров не может объяснить воспламенение, вызванное нагреванием и, значит, не объясняет также распространение пламени и детонацию. Прежняя теория описывала (но не объясняла) наблюдаемый процесс горения при допущении об одностадийности реакции и на основании гипотезы о ее температурной зависимости по закону Аррениуса. Поскольку, однако, как мы увидели, к скорости

реакции этот закон не относится, а функция $e^{-\frac{E}{RT}}$ не описывает сильную зависимость скорости от температуры, то описание было неубедительным.

Воспламенение газа, вызванное нагреванием при атмосферном давлении, получило объяснение в работе [27], в которой на основании экспериментальных данных было установлено, что крайне медленная реакция между H₂ и O₂ вне области воспламенения является цепным процессом, скорость которого при каждой данной температуре, медленно возрастает, достигает стационарного значения. Даже непосредственно под третьим пределом (лишь на 0.2% ниже критической температуры) характеристическое время реакции и тепловыделения в 700 раз больше времени теплоотвода. Поэтому саморазогрев не регистрируется. Вместе

с тем, измеренные скорости расходования O₂ в десятки раз больше, чем скорость межмолекулярной реакции H₂ с O₂. При нагревании скорость этой реакции, стационарная при каждой данной температуре, прогрессивно возрастает. Поскольку, в этих условиях $g > f$, то скорости реакции соответствует выражение:

$$W_{\text{стац}} = -\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = w_0 \left\{ 1 + \frac{k_1 [\text{O}_2]}{g - f} \left[1 - e^{-(g-f)t} \right] \right\}. \quad (16)$$

Из этой формулы видно, что при временах t , превышающих величину $4/(g - f)$, второй член квадратной скобки намного меньше единицы и реакция при каждой данной температуре стационарная. Абсолютный рост величины w_0 , вызванный нагреванием, крайне мал, поскольку мала сама w_0 . Величины же k_1 и, значит, f , благодаря своим большим значениям, возрастают сильно. При этом, поскольку скорость обрыва и, значит, g от температуры зависят слабо, то при повышении температуры возрастающая величина f приближается к g , знаменатель дроби уменьшается, и величина $W_{\text{стац}}$ гиперболически возрастает. При дальнейшем нагревании и приближении величины f к g отношение квадратной скобки к знаменателю стремится к величине t согласно правилу Лопитала.

После того, как f становится больше g , характер зависимости НЦ и W от времени качественно изменяется: рост n становится прогрессирующим согласно выражению:

$$n = n_0 [e^{(f-g)(t-t_0)} - 1]. \quad (17)$$

Начинает прогрессивно возрастать также скорость цепного процесса. В этом режиме реакции удобнее заменить знаки числителя и знаменателя в фигурной скобке уравнения (16) на обратные. Тогда это уравнение запишется в виде:

$$W = -\frac{d[O_2]}{dt} = \omega_0 \left\{ 1 + \frac{k_1 [O_2]}{f - g} [e^{(f-g)t} - 1] \right\}. \quad (18)$$

Непосредственно над критическим условием и в самые начальные времена, когда величина квадратной скобки пока близка к нулю, скорость цепной реакции лишь очень мало превышает скорость подпредельной реакции. Поэтому характеристическое время реакции по-прежнему намного больше времени теплоотвода, и саморазогрев практически не происходит. В эти начальные времена прогрессирующее самоускорение реакции и воспламенение вызваны только цепной лавиной. Спустя считанные миллисекунды характеристическое время реакции и, значит, тепловыделения становится близким к характеристическому времени теплоотвода, и самоускорение развивается при совместном, усиливающемся влиянии цепной лавины и саморазогрева. Описанное изменение кинетики реакции при переходе через предел подтверждено экспериментом и численным расчетом [22, 23, 28]. Механизм цепного воспламенения, вызванного разогревом за счет тепла внешнего источника, лежит в основе распространения пламени. По такому механизму происходит также воспламенение в детонационной волне, в которой внешним источником тепла и активных частиц является ударное сжатие. Таким образом, при учете цепной природы горения получает объяснение воспламенение газа теплом внешнего источника. Это является необходимой стадией распространения пламени и детонации.

При сильной цепной лавине выполняется условие тепловой лавины, т.е. соотношение (2). Вследствие ускорения реакции в соответствии с выражением (19) характеристическое время тепловыделения становится короче времени выравнивания давления и температуры на расстояниях, заметно превышающих размеры очага реакции. Это соответствует определению взрыва, согласно которому произведение характеристического времени тепловыделения (t_p) на скорость звука (v) в реакторе значительно меньше, чем линейный размер (L) очага горения [29]

$$vt_p < 1. \quad (19)$$

В очаге горения газ не успевает расширяться, возникает локальный скачок давления и температуры, т.е. цепно-тепловой взрыв. Границы скачка продвигаются со скоростью звука, соответствующей температуре зоны горения и, значит, со сверхзвуковой скоростью в еще не нагретом газе. Образуется ударная волна. В силу своей цепной природы взрыв легко ингибируется [22–26]. Ингибированием предотвращаются взрыв и детонация водорода в силовых установках [20, 26], а также метана в испытательном штреке и в шахтах [23].

ЦЕПНАЯ ПРИРОДА РЕАКЦИЙ В ДЕТОНАЦИИ ГАЗОВ

Интенсивные исследования привели к разработке теории газодинамики взрыва и детонации. Однако фундаментальные проблемы химических и физико-химических аспектов теории этих процессов стали получать свое решение лишь в последние два–три десятилетия. До этого теория детонации газов основывалась на гипотетической модели одностадийной реакции только исходных молекул (например, [30, 32]) вопреки тому, что в силу больших энергий активации такие реакции чрезвычайно медленные и не поддерживают горение. Реакциям условно приписывали первый кинетический порядок. О наличии активных частиц в детонации говорили авторы работ [30, 33, 34], которые, однако, представляли процесс в виде одностадийной реакции между исходными реагентами. В некоторых более поздних работах детонацию по-прежнему описывают реакциями только валентно-насыщенных соединений с нереальными константами скорости [35, 36]. Возможность ингибирования детонации отрицалась [37–39], что равносильно отрицанию ее цепной природы. Вопрос о причинах, о механизме крайне больших скоростей реакций в детонации не ставился. Однако из скорости детонационной волны, например, в водородо-воздушной смеси и толщины слоя пламени следует, что реакция завершается за миллионные доли секунды. За такие же времена происходит ускорение реакции до столь больших скоростей. Такие большие скорости и ускорения указывают на неспособность прежних представлений объяснить детонацию и взрыв.

Вопреки этим представлениям в серии работ [20–25, 40] было показано, что реакции в газофазной детонации являются цепными и протекают по специфическим законам неизотермических цепных процессов. Необходимость цепной лавины для реализации детонации была доказана путем предотвращения и полного подавления детонации малыми присадками ингибиторов на примерах реакций окисления водорода и оксида углерода воздухом. Высокая эффективность олефинов в качестве ингибиторов определяется наличием в их молекулах двойной связи, быстро захватываю-

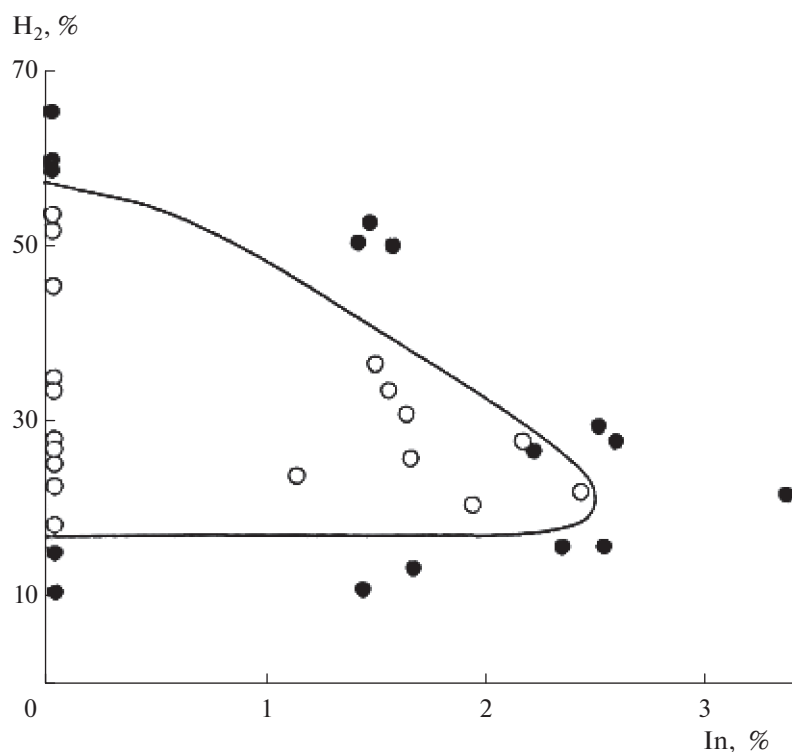


Рис. 4. Зависимость концентрационных пределов перехода горения водородо-воздушной смеси от содержания ингибитора в детонацию рабочей модели прямоточного воздушно-реактивного двигателя: ● — горение без перехода в детонацию, ○ — детонация ([22]).

щей свободные атомы и радикалы. Насыщенные углеводороды менее эффективны, поскольку при ингибировании с их участием происходит разрыв прочной связи C—H.

Эксперименты проводили на различных стендах, в том числе на модели испытательного стенда прямоточного воздушно-реактивного двигателя [22, 24, 40]. На рис. 4 видно, что по мере увеличения содержания ингибитора концентрационные пределы перехода горения в детонацию сужаются и при присадках более 2.6 об. % детонация предотвращается при любых соотношениях концентраций водорода и воздуха. При содержаниях ингибитора выше 8.5% подавляется также дефлаграционное горение. Методика описана в работах [23, 40, 41]. Очевидно, что предотвращение ингибиторами детонации является однозначным доказательством того, что детонация происходит только благодаря цепной природе реакции. Обрыв цепей протекает по реакции, аналогичной приведенному выше акту (VII).

Путем разрушения стационарной волны детонации был доказан цепной характер реакции также в стационарной детонации. На рис. 5 видно, что детонационная волна после входа в реактор с водородо-воздушной смесью в отсутствие ингибитора и прохождения 0.9–1 м продвигается с постоянной скоростью (прямая 1). Из наложе-

ния точек (обозначенных крестиками и кружками) на прямую 1 (рис. 5) видно, что скачкообразный рост давления и свечение в каждом сечении трубы регистрируются одновременно, т.е. фронт горения и ударная волна продвигаются совместно, что присуще детонации. Скорость волны (1985 ± 5 м/с) находится в хорошем согласии с известными экспериментальными данными (например, [12]). В присутствии же 3% пропилена на расстоянии 6 м фронт горения начинает отставать от ударной волны. Детонация распадается на затухающую ударную волну (кривая 2) и все больше отстающую от нее затухающую волну горения (кривая 3). Подавление детонации тем эффективнее, чем активнее ингибитор и чем больше его содержание.

Очевидно, что в теории газодинамических характеристик детонации следует учесть цепную природу реакций и законы их развития, определяющие все основные закономерности процесса.

Необходимость цепного механизма в газозависимых процессах взрыва и детонации определяется тем, что только благодаря большим константам скорости реакций НЦ, цепной лавине и рассмотренной выше специфической очень сильной температурной зависимости скорости по закону “экспоненты в положительной экспоненте” быстро создаются очень высокие концентрации активных частиц, в силу чего расходование исходных реа-

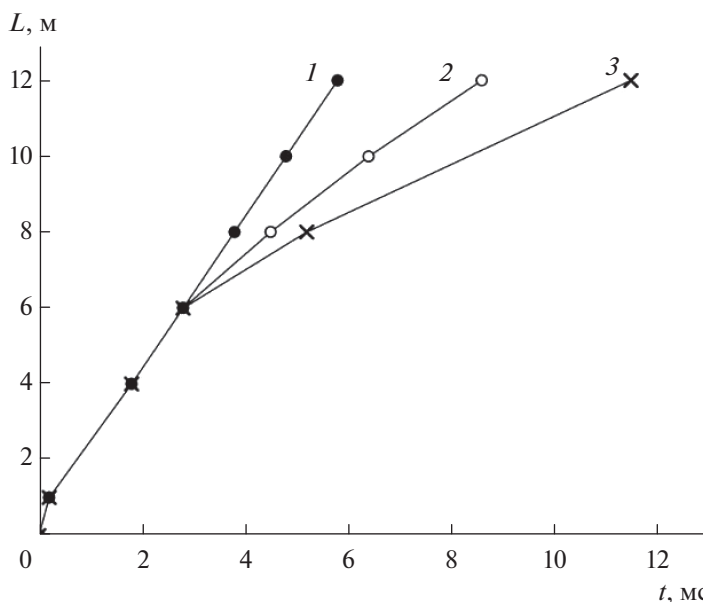


Рис. 5. L – t -диаграммы ударной волны (–○–) и скачка хемилюминесценции (–×–) в смеси 33% H_2 с воздухом в отсутствие пропилена (1) и в присутствии 3% пропилена (2, 3) ([22]).

гентов завершается за сотысячные доли секунды. Только большие скорости и ускорения цепной реакции обеспечивающие такое же ускорение саморазогрева, создают условия перехода горения в режим самоподдерживающейся взрывной волны—детонации.

Отрицание и игнорирование некоторыми исследователями цепного характера реакций в детонации и взрыве является следствием непонимания физико-химической сущности детонации и взрыва, а также неосознанности того, что без участия свободных атомов и радикалов горение в газовой фазе невозможно.

ВЫВОДЫ

Таким образом, работами, развитыми на базе открытия Н.Н. Семеновым разветленно-цепных реакций при низких давлениях и созданной им теории, установлено, что цепной механизм является определяющим в горении газов также при любых более высоких давлениях, в режимах распространения пламени, взрыва и детонации. При этом получили объяснение все основные закономерности этих процессов, не находившие объяснения ранее, и возникло новое научно-техническое направление — развитие теории горения, взрыва и детонации газов, а также разработка химических методов управления их закономерностями.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа финансово поддержана РФФИ (грант № 18-03-00489), а также Минобрнауки России по государ-

ственному контракту № 05.607.21.0304 (идентификатор контракта RFMEFI60719X0304).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Семенов Н.Н. // *Z. Phys.* 1927. V. 46. P. 109.
2. Семенов Н.Н. Цепные реакции. Л.: Госхимтехиздат, 1934. 555 с.
3. Семенов Н.Н. Избранные труды. М.: Наука, 2005. Т. 3. 499 с.
4. Семенов Н.Н. // *Успехи физических наук.* 1940. Т. 23. № 1. С. 251.
5. Льюис Б., Эльбе Г. Горение, пламя и взрывы в газах. М.: Мир, 1968, 592 с.)
6. Вильямс Ф.А. Теория горения. М.: Наука, 1971. 615 с.
7. Зельдович Я.Б., Баренблат Г.И., Либрович В.Б., Махвиладзе Г.М. Математическая теория горения. М.: Наука, 1980. 478 с.
8. Химическая энциклопедия. Горение. М.: Сов. энциклопедия, 1988. Т. 1. С. 594.
9. Физическая энциклопедия. Горение. М.: Сов. энциклопедия, 1988. Т. 1. С. 515.
10. Мержанов А.Г., Хайкин Б.И. Теория волн горения в гомогенных средах. Черногоровка: Изд-во Ин-та структурной макрокинетики РАН, 1992. 160 с.
11. Франк-Каменецкий Д.А. Основы макрокинетики, диффузия, теплопередача в химической кинетике. Долгопрудный: Интеллект, 2008. 407 с.

12. Lewis B., von Elbe G. Combustion, Flames and Explosions of Gases. N.Y.: Acad. Press, 1987. 739 p.
13. Девисилов В.А., Дроздова Т.И., Тимофеева С.С. Теория горения и взрыва. М.: Форум, 2012. 351 с.
14. Палесский Ф.С., Фурсенко Р.В., Минаев С.С. // Физика горения и взрыва. 2014. Т. 50. № 6. С. 3.
15. Сабденов К.О. // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 11. С. 39. (Sabdenov, K.O., Russ. J. Phys. Chem. B, 2017, vol. 11, no. 6, p. 942.)
16. Варнатц Ю., Маас У., Диббл Р. Горение. Физические и химические аспекты, моделирование, эксперименты, образование загрязняющих веществ. М.: Физматлит, 2003. 351 с.
17. Frassoldati A., Couci A., Faravelli T., Niemann U., Ranzi E., Seirer R., Seshadri K. // Combust. Flame. 2010. V. 157. P. 2.
18. Baulch D.L., Bowman C.T., Cobos C.J., Cox R.A., Just T., Kerr J.A., Pilling M.J., Stoker D., Troe J., Tsang W., Walker R.W., Warnatz J. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2005. V. 34. № 3. P. 757.
19. Srinivasan N.K., Michael J.V., Harding L.B., Klipperstein S.J. // Combust. Flame. 2007. V. 149. № 1–2. P. 104.
20. Азатян В.В., Бакулев В.И., Калканов В.А., Романенко Н.Т., Федосов Л.Н., Харламов А.В., Шавард А.А. Способ питания газового двигателя внутреннего сгорания. Пат. RUS 1835139, 1992.
21. Азатян В.В. // Успехи химии. 1999. Т. 68. № 12. С. 1122.
22. Азатян В.В. // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 3. С. 291.
23. Азатян В.В. Цепные реакции в процессах горения, взрыва и детонации газов. Черногловка: Изд-во ИПХФ РАН, 2017. 448 с.
24. Азатян В.В. // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 11. С. 1731.
25. Азатян В.В., Павлов В.А., Шаталов О.П. // Кинетика и катализ. 2005. Т. 46. № 6. С. 835.
26. Азатян В.В., Ведешкин Г.К., Филатов Ю.М. // Вестник РАН. 2019. Т. 89. № 2. С. 279.
27. Азатян В.В., Прокопенко В.М. // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 12. С. 1925.
28. Прокопенко В.М., Азатян В.В. // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 1. С. 55.
29. Большая российская энциклопедия. Взрыв. 2006. Т. 5. С. 242.
30. Зельдович Я.Б., Компанеев А.С. Теория детонации. М.: Гостехиздат, 1955. 268 с.
31. Митрофанов В.В. Детонация гомогенных и гетерогенных систем. Новосибирск. Изд-во СО РАН, 2003. 199 с.
32. Progress in Astronautics and Aeronautics. Advances in Combustion Science: in Honour of Ya.B. Zeldovich, 1997. V. 173. P. 95.
33. von Neumann J. Theory of Detonation Waves. Progress Report to the National Defense Research Committee Div. B, OSRD report № 549, 1942. PB 31090.
34. Doring W. // Ann. Physik. 1943. P. 421.
35. Deflagrative and Detonative Combustion / Под ред. Фролова С.М. Moscow: TORUS PRESS, 2010. 468 с.
36. Дубровский А.В., Иванов В.С., Зангиев А.Э., Фролов С.М. // Хим. физика, 2016. Т. 35. № 6. С. 49.
37. Соколик А.С. Самовоспламенение, пламя и детонация в газах. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 428 с.
38. Зельдович Я.Б. Избранные труды. М.: Наука, 1984. Т. 1. 374 с.
39. Гельфанд Б.Е. // Физика горения и взрыва. 2002. Т. 38. № 5. С. 101.
40. Azatyan V.V., Wagner G.G., Vedeshkin G.K. Gaseous and Heterogeneous Detonations. M.: ENAS Publishers, 1999. P. 331.
41. Азатян В.В., Абрамов С.К., Прокопенко В.М., Ратников В.И., Туник Ю.В. // Кинетика и катализ. 2013. Т. 54. № 5. С. 553.

The Definitive Role of the Laws of Chain Reactions in Gas Combustion, Explosion and Detonation Processes

V. V. Azatyan*

Joint Institute of high temperatures of the Russian Academy of Sciences, 13 Izhorskaya str., building 2, Moscow, 125412 Russia

*e-mail: vylenazatyan@yandex.ru

It is shown that discovered by N.N. Semenov, the phenomenon of branching of reaction chains and the peculiarities of the chain combustion mechanism at low pressures, in the absence of self-heating, play a decisive role also at high pressures, in flame propagation, in an explosion and in detonation. The physicochemical mechanism has been found that provides high rates and acceleration of reactions, the consumption of reagents for one hundred thousandths of a second, the transition of combustion to explosion and detonation. The main regularities of all combustion modes, which had not been explained earlier, were explained. Chemical methods of control of combustion, explosion and detonation based on the laws of chain reactions have been developed.

Keywords: chain reaction, activation energy, combustion, explosion, detonation, reaction rate, chain branching

УДК 541.127

ГЕТЕРОГЕННАЯ РЕАКЦИЯ ДИМЕТИЛСУЛЬФИДА С ОКСИДОМ ЙОДА В ОБЛАСТИ ТЕМПЕРАТУР 291–365 К

© 2021 г. И. К. Ларин^а, Т. И. Беякова^а,
Н. А. Мессинева^{а, *}, А. И. Спасский^а, Е. М. Трофимова^{а, **}

^а Институт энергетических проблем химической физики им. В.Л. Тальрозе Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Ленинский просп., 38, корп. 2, Москва, 117829 Россия

*e-mail: nat-messineva@yandex.ru

**e-mail: eltrofimova@yandex.ru

Поступила в редакцию 26.04.2020 г.

После доработки 21.09.2020 г.

Принята к публикации 30.11.2020 г.

Методом резонансной флуоресценции атомов йода была изучена реакция радикала оксида йода (IO) с диметилсульфидом (ДМС) в диапазоне температур 291–365 К. Показано, что данная реакция в условиях наших экспериментов, в основном, является гетерогенной, и константа скорости гетерогенной реакции почти на порядок превышает константу скорости гомогенной реакции. Зависимость константы скорости данной реакции от температуры можно представить следующим выражением $k(T) = 1.5 \times 10^{-14} [\pm 3.0 \times 10^{-15} \text{ см}^3 \text{ молекула}^{-1} \text{ с}^{-1}] \exp(7150[\pm 800 \text{ Дж/моль}]/RT)$. Обсуждены условия, при которых гетерогенная реакция ДМС с радикалом IO может играть заметную роль в окислении ДМС в атмосфере.

Ключевые слова: резонансная флуоресценция, диметилсульфид, оксид йода, аэрозоли, гетерогенные реакции

DOI: 10.31857/S0453881121020064

Диметилсульфид ($\text{CH}_3)_2\text{S}$ (ДМС), является продуктом биогенных процессов разложения морских водорослей и фитопланктона [1]. Его концентрация в тропосфере составляет, по крайней мере, половину от концентраций всех поступающих в атмосферу серосодержащих веществ [2]. После эмиссии ДМС в основном окисляется в тропосфере, на что требуется 1–2 дня [3, 4]. В результате окисления ДМС образуются такие соединения серы, как серная (H_2SO_4) и метансульфоновая кислоты ($\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$), что приводит к формированию природных аэрозолей и облаков и влияет на климат Земли [5–7]. Основными окислителями ДМС в тропосфере являются радикалы OH [8–11], озон [12], атомы галогенов [13, 14], а также радикалы BrO [15] и оксида йода (IO) [16–18].

Значительным источником ядер конденсации в тропосфере является также фотохимическая трансформация биогенного ДМС, что влияет не только на радиационный баланс вблизи морей и океанов, но и на климат планеты в целом [19, 20].

Данная работа посвящена исследованию гетерогенной реакции ДМС с радикалом IO в области

температур 291–365 К. В естественных условиях исходным веществом для образования радикала IO служит йодистый метан (CH_3I), являющийся продуктом разложения биомассы морей и океанов. В результате в атмосферу поступает ~1.5 мегатонны CH_3I в год [21]. Фотолиз йодистого метана приводит к образованию атомов йода, при окислении которых образуются радикалы IO. В работе [22] было показано, что в морской атмосфере могут образовываться значительные концентрации оксида йода, достигающие значений, превышающих 10^8 молекула/см³, в то время как концентрация основного “чистильщика атмосферы” – радикала OH, в дневное время достигает максимальной концентрации 9×10^6 молекула/см³ [23].

Ранее нами было показано [24], что реакция радикала IO с ДМС может протекать на поверхности реактора, что приводит к значительному увеличению константы скорости данной реакции.

Полученные в последнее время данные о высоких концентрациях радикала IO в морской атмосфере возобновили наш интерес к исследованию его взаимодействия с ДМС, и данная работа посвящена изучению гетерогенной реакции ДМС с оксидом йода в интервале температур 291–365 К.

Обозначения: ДМС – диметилсульфид, РФ – резонансная флуоресценция.

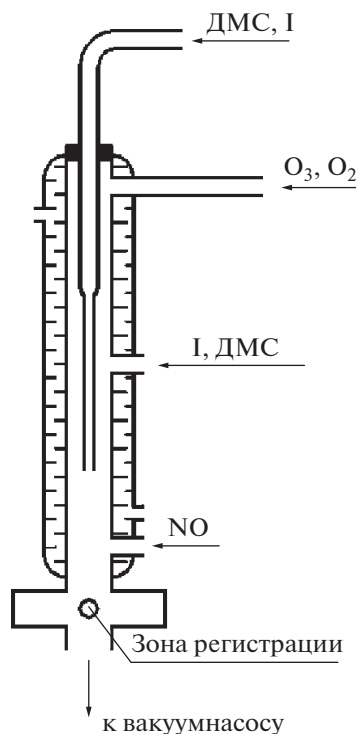


Рис. 1. Схема реактора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Описание установки

Экспериментальная установка включала в себя проточный реактор, источник атомов йода и систему их регистрации.

Реактор представлял собой стеклянный цилиндр, внутренний диаметр которого равнялся 1.7 см. Он был заключен в водяную рубашку, присоединенную к термостату (рис. 1). Это позволило изменять температуру реактора в диапазоне температур 291–365 К. Поверхность реактора была обработана фторопластом Ф-32Л. Такая обработка позволила снизить величину константы скорости гетерогенной гибели поступающих в реактор атомов йода и образующихся в реакторе радикалов IO до значений, не превышающих 10 с^{-1} .

Атомы йода поступали в реактор или через подвижную трубку, герметично соединенную с реактором тefлоновым уплотнением, или через трубку, припаянную к боковой поверхности реактора. К этим трубкам была присоединена бактерицидная кварцевая ртутная лампа низкого давления, более 90% излучения которой приходилось на $\lambda = 253.7 \text{ нм}$, и через них пропускали смесь гелия с газообразным йодистым метилом. Для регистрации атомов йода по их резонансной флуоресценции применялась резонансная лампа, изготовленная из кварца и излучающая резонансную линию атомов йода 178.3 нм. Коротковолно-

вая граница пропускания кварцевых окон лампы составляла 160 нм. Через лампу прокачивали смесь гелия с молекулярным йодом в соотношении $\sim 10000 : 1$. Для возбуждения разряда в лампе использовали СВЧ-резонатор Бройда.

Регистрацию квантов, поглощенных и вновь излученных атомами йода, осуществляли с помощью счетчика Гейгера, снабженного кварцевыми окнами, коротковолновая граница пропускания которых составляла 160 нм. Счетчик заполняли смесью 10 Торр NO и 230 Торр Ag. В стеклянный отросток, припаянный к корпусу счетчика, помещали каплю диэтилферроцена. Длинноволновая граница счетчика определялась потенциалом ионизации диэтилферроцена — 6.3 эВ [25] и составляла $\sim 185 \text{ нм}$. Таким образом, счетчик служил еще и монохроматором, выделяя спектральный участок от ~ 160 до $\sim 185 \text{ нм}$.

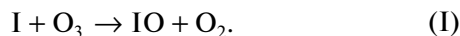
Накопление сигналов осуществляли через частотомер ЧЗ-63/1. В каждой экспериментальной точке могло накапливаться от 500 до 1.2×10^3 имп. Радикалы IO получали в реакции атомов йода с озоном. Константа скорости этой реакции в диапазоне температур от 291 до 365 К приведена в работах [26, 27]. Усредненные значения данной константы в этом диапазоне изменялись от 1.16×10^{-12} до $2.07 \times 10^{-12} \text{ см}^3 \text{ молекула}^{-1} \text{ с}^{-1}$.

Озон, использованный для получения радикалов IO, поступал в реактор через боковое отверстие в верхней части реактора. Его получали в потоке O_2 , проходившем через озонатор. После очистки в низкотемпературной ловушке с сухим льдом кислород через клапан управления потоком подавали в озонатор. Далее смесь кислорода с озоном поступала в стеклянную ячейку, размещенную в спектрометре Spectromom-204, для измерения концентрации озона. Давление в ней можно было изменять от 10 до 100 Торр, не изменяя массовый поток. Это давало возможность выбирать интервал оптического поглощения, удобный для измерений. Затем смесь $\text{O}_2 + \text{O}_3$ вводили в реактор. Концентрацию озона вычисляли по изменению оптического поглощения на длине волны 253.7 нм.

Для подачи газов-разбавителей и CH_3I в реактор использовали регуляторы расходов, позволявшие поддерживать постоянный расход газа с точностью 2–3% в течение 10–15 ч. Массовые потоки реагентов и газов-носителей измеряли методом истечения из калиброванного объема в единицу времени. Во всех опытах использовали гелий и кислород квалификации “в. ч.” и CH_3I — “ч. д. а.” Диметилсульфид получали в реакции йодистого метила CH_3I с Na_2S [28] и очищали многократной низкотемпературной перегонкой.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И РЕЗУЛЬТАТЫ

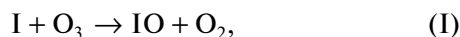
Атомы йода в смеси с гелием, образовавшиеся при фотолизе CH_3I , можно было подавать в реактор как через подвижную трубку (когда надо было измерить гетерогенную гибель атомов йода и радикалов IO), так и через неподвижный ввод. В реакции с озоном атомы йода превращались в радикалы IO :



Это приводило к снижению интенсивности сигнала резонансной флуоресценции (**РФ**) атомов йода до своих фоновых значений. Затем в реактор поступал ДМС, что снова приводило к появлению сигнала **РФ** атомов йода:



Если в реакторе одновременно происходят и гомогенная и гетерогенная реакции, то для процессов, протекающих в нем, следует записать следующие уравнения:



Атомы йода, образующиеся в реакции ($\text{II}_{\text{гет}}$), поступают в газовую фазу. Скорость их генерации описывается следующим выражением:

$$W = k_{\text{II}}^{\text{гом}}[\text{IO}][\text{ДМС}] + k_{\text{эфф}}[\text{IO}], \quad (1)$$

где

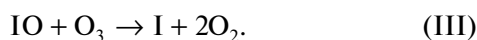
$$1/k_{\text{эфф}} = 1/k_{\text{II}}^{\text{гет}}[\text{ДМС}] + 1/k_{\text{диф}}, \quad (2)$$

$k_{\text{II}}^{\text{гет}}[\text{ДМС}]$ – константа скорости реакции в кинетической области, $k_{\text{диф}} = 3.66D/R^2$ [29] (D – коэффициент диффузии радикалов IO в молекулярном кислороде, R – радиус реактора). Коэффициент D можно найти по уравнению $D = D_0 \frac{760}{P}$, где D_0 – коэффициент диффузии радикалов IO в кислороде при давлении 760 Торр, P – давление в реакторе.

Стационарную концентрацию атомарного йода определяли из следующего выражения:

$$k_{\text{I}}[\text{I}]_{\text{стац}}[\text{O}_3] = k_{\text{II}}^{\text{гом}}[\text{IO}]_{\text{стац}}[\text{ДМС}] + k_{\text{эфф}}[\text{IO}]. \quad (3)$$

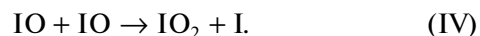
Выражение (3) справедливо только тогда, когда в реакторе не протекают химические процессы, приводящие к дополнительному, кроме реакции (II), образованию атомов йода. Таким процессом могла бы быть реакция озона с радикалом IO :



По данным работы [30], константа этой реакции не превышает величину $10^{-15} \text{ см}^3 \text{ молекула}^{-1} \text{ с}^{-1}$.

При максимальной концентрации озона в наших экспериментах ($1.1 \times 10^{15} \text{ молекула/см}^3$) характерное время реакции (III) составляло $\sim 1 \text{ с}$, а время контакта реагентов было на 2 порядка меньше. То есть вклад этой реакции в увеличение концентрации атомов йода не превышал 1%.

Гораздо более быстрым процессом является квадратичная реакция радикалов IO



Константа скорости реакции (IV), по данным работы [31], равна $3.8 \times 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ молекула}^{-1} \text{ с}^{-1}$. При таком высоком значении константы скорости данной реакции требовалось, во-первых, проводить эксперименты при низкой концентрации радикалов IO . Поэтому перед опытами была определена зависимость сигнала **РФ** атомов йода от их концентрации. Калибровка абсолютной чувствительности кинетической установки к атомам йода подробно описана в работе [24]. Полученная нами зависимость сигнала **РФ** атомов йода от их концентрации представлена на рис. 2.

Максимальный сигнал **РФ** атомов йода в наших опытах составлял 650 имп/10 с, что соответствует концентрации атомов йода $1.2 \times 10^{10} \text{ молекула/см}^3$, а концентрация радикалов IO во всех опытах была ниже этой величины. Наименьшая концентрация ДМС в наших опытах соответствовала величине $1.1 \times 10^{14} \text{ молекул/см}^3$, т.е. почти на 4 порядка превышала концентрацию радикалов IO , поэтому, по нашим оценкам, вклад реакции (IV) в сигнал **РФ** атомов йода не превышал 2.5%.

Второе требование к применимости выражения (3) заключалось в необходимости достаточно малой скорости гетерогенной гибели атомов I и радикалов IO в условиях наших экспериментов. Именно для этой цели внутреннюю поверхность реактора обрабатывали жидким фторопластом $\Phi\text{-32Л}$, а затем прогревали реактор в специальной печи при температуре 160°C в течение нескольких часов.

Константу скорости гетерогенной гибели атомов йода измеряли по изменению сигнала **РФ** в зависимости от расстояния до зоны регистрации. Величина этой константы в наших экспериментах не превышала значения $(5 \pm 1) \text{ с}^{-1}$.

Для измерения константы скорости гетерогенной гибели радикалов IO по реакции



атомы йода направляли в реактор через подвижную трубку, герметично соединенную с реактором тефлоновым уплотнением. Через реактор проходил поток кислорода, содержащий озон в концентрации $1.1 \times 10^{15} \text{ молекула/см}^3$. При такой концентрации озона атомы йода практически полностью превращались в радикалы IO на расстоянии 1 см от точки поступления атомов йода в реактор.

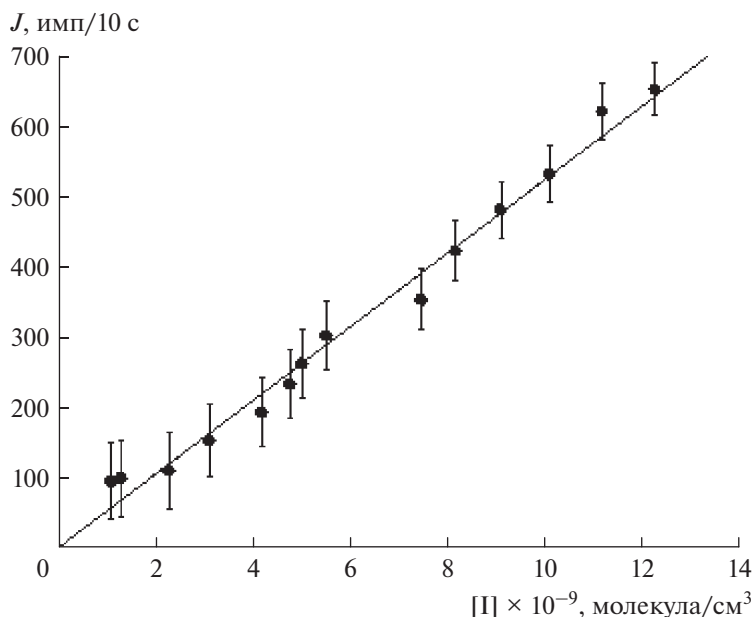


Рис. 2. График зависимости сигнала РФ атомов йода от их концентрации.

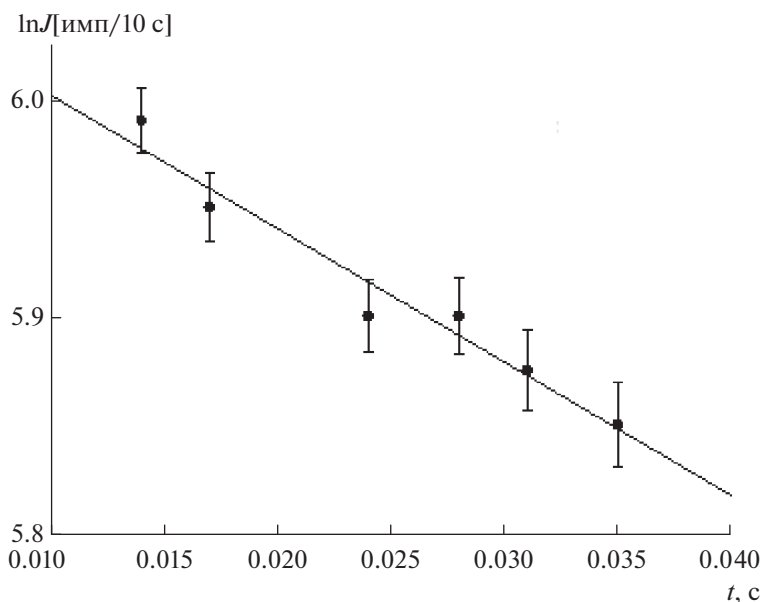
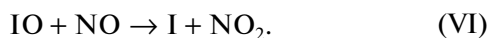


Рис. 3. График зависимости логарифма сигнала РФ атомов йода от времени контакта реагентов. Условия реакции: $T = 291$ К, $[O_3] = 1.1 \times 10^{15}$ молекула/см³, $[NO] = 9.1 \times 10^{14}$ молекула/см³.

Непосредственно перед зоной регистрации в реактор подавали NO, по реакции с которым снова образовывались атомы йода:



Сигнал РФ атомов йода измеряли на разных расстояниях от точки превращения атомов йода в радикалы IO в реакции с озоном до зоны регистрации вновь образованных атомов йода по реакции (VI).

График зависимости логарифма сигнала РФ атомов I от времени пребывания в реакторе радикалов IO представлен на рис. 3. По тангенсу угла наклона прямой на этом графике мы оценили константу скорости реакции (V) величиной $(6 \pm 1) \text{ с}^{-1}$.

Таким образом, было показано, что в условиях наших экспериментов выражение (3) применимо.

Учитывая, что $[I]_0 = [I]_{\text{стац}} + [IO]_{\text{стац}}$, из выражений (2) и (3) получаем следующее соотношение:

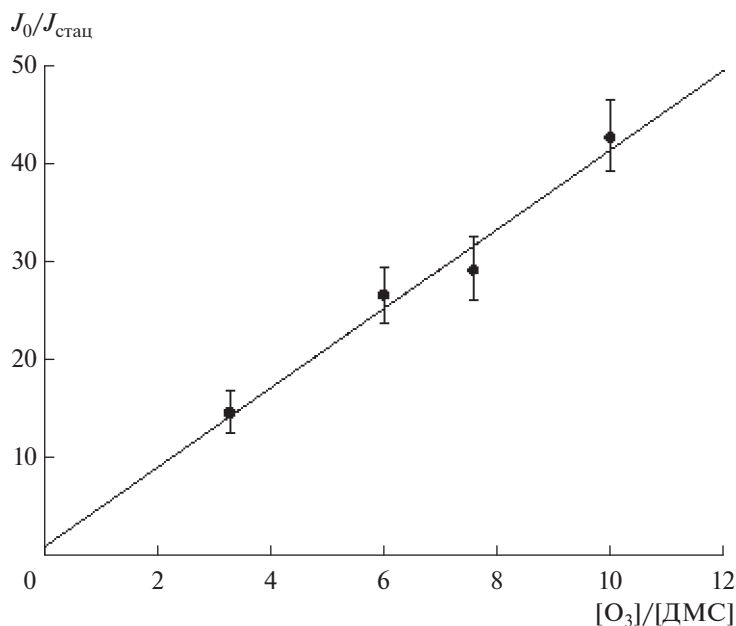


Рис. 4. График зависимости $J_0/J_{\text{стац}}$ от $[O_3]/[ДМС]$. Условия реакции: $[ДМС] = 1.1 \times 10^{14}$ молекула/см³, $T = 291$ К, давление в реакторе 1.2 Торр.

$$\frac{[I]_0}{[I]_{\text{стац}}} = \frac{[O_3]}{[ДМС]} \frac{k_I}{k_{II}^{\text{гом}} + k_{II}^{\text{гет}} \frac{k_{\text{диф}}}{(k_{II}^{\text{гет}} [ДМС] + k_{\text{диф}})}} + 1. \quad (4)$$

При малых концентрациях ДМС и достаточно больших значениях $k_{\text{диф}}$ (что достигается снижением давления в реакционном сосуде), когда

$$\frac{k_{\text{диф}}}{(k_{II}^{\text{гет}} [ДМС] + k_{\text{диф}})} \approx 1,$$

выражение (4) приобретает следующий вид:

$$\frac{[I]_0}{[I]_{\text{стац}}} = \frac{[O_3]}{[ДМС]} \frac{k_I}{(k_{II}^{\text{гом}} + k_{II}^{\text{гет}})} + 1. \quad (5)$$

Так как $[I]_0/[I]_{\text{стац}} = J_0/J_{\text{стац}}$, то формула (5) переходит в выражение (6):

$$\frac{J_0}{J_{\text{стац}}} = \frac{[O_3]}{[ДМС]} \frac{k_I}{(k_{II}^{\text{гом}} + k_{II}^{\text{гет}})} + 1. \quad (6)$$

Построив график зависимости $J_0/J_{\text{стац}}$ от $[O_3]/[ДМС]$, можно определить сумму $k_{II} = k_{II}^{\text{гет}} + k_{II}^{\text{гом}}$. Такой график, полученный при $[ДМС] = 1.1 \times 10^{14}$ молекула/см³, $T = 291$ К и давлении в реакторе 1.2 Торр, представлен на рис. 4. Значение k_{II} , определенное по тангенсу угла наклона прямой на этом рисунке, оказалось равным $k_{II} = (2.7 \pm 0.2) \times 10^{-13}$ см³ молекула⁻¹ с⁻¹.

Выгорание ДМС в реакции с озоном не учитывали по следующим причинам. По данным работы [32], константа скорости этой реакции не пре-

вышает величину 10^{-18} см³ молекула⁻¹ с⁻¹. Однако мы дополнительно проверили, не возрастает ли константа скорости этого процесса при протекании его на поверхности реактора. Для этого были измерены сигналы РФ образующихся по реакции (II) атомов йода при различных временах контакта ДМС с озоном при температуре в реакторе 291 К, $[ДМС] = 1.2 \times 10^{15}$ молекула/см³ и $[O_3] = 0.95 \times 10^{15}$ молекула/см³. Как было показано, в условиях нашего эксперимента константа скорости реакции ДМС с озоном не превышала значения 10^{-17} см³ молекула⁻¹ с⁻¹.

Аналогично были получены значения k_{II} для следующих температур в реакторе: 318, 343, 353, 362 и 365 К (давление в реакторе составляло (1.2 ± 0.1) Торр). Данные представлены в табл. 1, а график зависимости $\ln(k_{II} \times 10^{13})$ [см³ молекула⁻¹ с⁻¹] от $1000/T$ приведен на рис. 5. Параметры этого графика (отсечение на оси ординат и тангенс угла наклона прямой) позволили описать зависимость константы скорости данной реакции от температуры следующим выражением:

$$k_{II}(T) = 1.5 \times 10^{-14} \times [\pm 3.0 \times 10^{-15} \text{ см}^3 \text{ молекула}^{-1} \text{ с}^{-1}] \times \exp(7150 [\pm 800 \text{ Дж/моль}]/RT).$$

Полученное значение k_{II} было использовано для построения расчетной зависимости $J_0/J_{\text{стац}}$ от $[O_3]/[ДМС]$ при разной доле гетерогенной составляю-

Таблица 1. Экспериментальные данные, полученные в диапазоне температур в реакторе 291–365 К, давлении 1.2 Торр и $[\text{ДМС}] = 1.1 \times 10^{14}$ молекула/см³

T , К	$[\text{O}_3] \times 10^{-14}$, молекула/см ³	$[\text{ДМС}] \times 10^{-14}$, молекула/см ³	J_0 , имп/10 с	$J_{\text{стац}}$, имп/10 с	$[\text{O}_3]/[\text{ДМС}]$	$J_0/J_{\text{стац}}$	$k_{\text{II}} \times 10^{13}$, см ³ молекула ⁻¹ с ⁻¹
291	3.4	1.1	641	45.8	3.1	14.0	2.7 ± 0.15
	6.6	1.1		24.1	6.0	26.6	
	8.2	1.1		22.2	7.5	28.8	
	10.9	1.1		14.7	9.9	43.6	
318	2.2	1.1	630	44.7	2.0	14.1	2.3 ± 0.2
	4.9	1.1		23.3	4.5	27	
	5.8	1.1		18	5.3	34.9	
	6.5	1.1		16	5.9	39.5	
343	1.6	1.1	645.4	40.3	1.5	16	2.0 ± 0.2
	3.8	1.1		22.2	3.4	29.1	
	4.5	1.1		17.4	4.1	37	
	5.3	1.1		13.6	4.8	47.5	
353	1.8	1.1	639	35.7	1.6	17.9	1.7 ± 0.15
	2.5	1.1		21.9	2.3	29.2	
	3.2	1.1		18.2	2.9	35	
	3.6	1.1		17.5	3.3	36.5	
362	2.0	1.1	642.5	27.3	1.8	23.5	1.6 ± 0.15
	2.4	1.1		22.9	2.2	28	
	2.7	1.1		20	2.5	32	
	3.2	1.1		18.3	2.9	37.5	
365	1.2	1.1	648.6	34.1	1.1	17.2	1.5 ± 0.12
	2.1	1.1		23.4	1.9	27.5	
	2.7	1.1		19.3	2.5	33.6	
	3.1	1.1		15.3	2.8	42.5	

шей константы скорости реакции (II). Для этого была частично преобразована формула (4):

$$\frac{J_0}{J_{\text{стац}}} = \frac{[\text{O}_3]}{[\text{ДМС}]} \times \frac{k_1}{(1 - \alpha)k_{\text{II}} + \alpha k_{\text{II}} \frac{k_{\text{диф}}}{(\alpha k_{\text{II}}[\text{ДМС}] + k_{\text{диф}})}} + 1, \quad (7)$$

где $\alpha = k_1^{\text{гет}} / (k_1^{\text{гет}} + k_{\text{II}}^{\text{гом}})$.

При температурах в реакторе 291 и 365 К нами было проведено сравнение расчетной зависимости отношения $J_0/J_{\text{стац}}$ от $[\text{O}_3]/[\text{ДМС}]$ при значениях α от 0 до 1 с экспериментальными значениями, полученными в условиях, когда величина $k_{\text{II}}^{\text{гет}}[\text{ДМС}]$ сравнима с величиной $k_{\text{диф}}$ или превышает ее. В этих условиях часть атомов йода, образованных в гетерогенной реакции (II), не успевают продиффундировать от стенки реактора к цен-

тральной оси, где измеряется сигнал РФ. Это приводит к снижению концентрации атомов йода на оси реактора, а значит, и к ослаблению сигнала РФ атомов йода по сравнению с таковым при гомогенном протекании реакции (II).

Коэффициент диффузии радикала IO в кислороде при давлении 760 Торр и температуре 298 К (D_0) составляет величину 0.12 см²/с [33]. Он был поправлен на температуру в соответствии с формулой, приведенной в публикации [33]: $D_0(T) = D_0^{298} (T/298)^{1.5}$.

Результаты расчета для температуры 291 К, $[\text{O}_3] = 9.8 \times 10^{14}$ молекула/см³, давления в реакторе 2.9 Торр, $D_0^{291} = 0.12$ и $J_0 = 655$ имп/10 с приведены в табл. 2 и на рис. 6.

Результаты расчета для температуры 365 К, $[\text{O}_3] = 1.1 \times 10^{15}$ молекула/см³, давления в реакторе 3.7 Торр, $D_0^{365} = 0.16$ и $J_0 = 648$ имп/10 с приве-

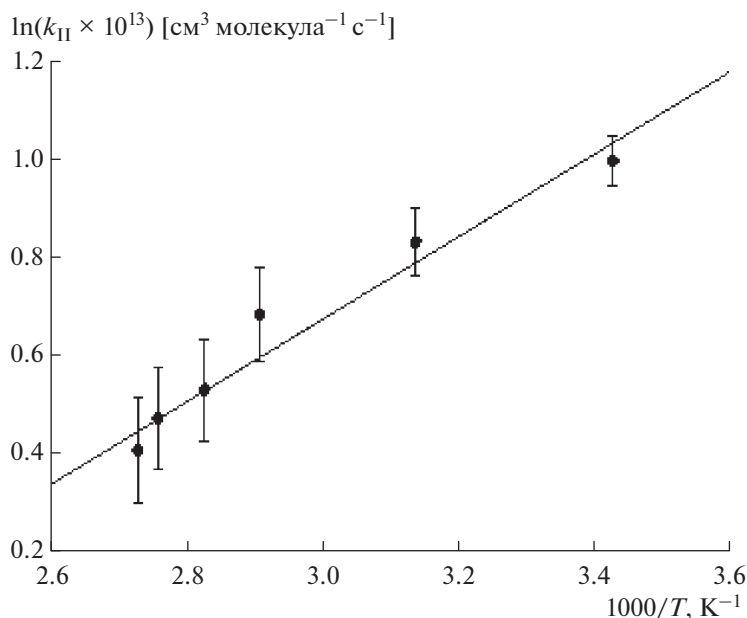


Рис. 5. Температурная зависимость константы скорости реакции ДМС с радикалом IO.

дены в табл. 3 и на рис. 7. На обоих рисунках данные экспериментов представлены символами (●).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Реакцию радикала IO^{*} с диметилсульфидом (ДМС) изучали многие исследователи. Интерес к ней был привлечен еще в 1987 г., когда в работе [34] было получено значение константы скорости этой реакции, равное $(3 \pm 0.5) \times 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ молекула}^{-1} \text{ с}^{-1}$ при 298 К и давлении 1 Торр. Авторы [34] сделали вывод, что данная реакция ответственна за малое время жизни ДМС в атмосфере. Этот результат был подтвержден и в работе [35].

Однако вскоре появились исследования, показавшие, что константа скорости реакции IO с ДМС намного меньше, чем в упомянутых выше

работах. Так, измеренная в работе [36] константа скорости данной реакции не превышала значения $3.5 \times 10^{-14} \text{ см}^3 \text{ молекула}^{-1} \text{ с}^{-1}$. Еще меньшее значение ($1.5 \times 10^{-14} \text{ см}^3 \text{ молекула}^{-1} \text{ с}^{-1}$) было получено в работе [37]. Значение константы скорости этой же реакции ($0.88 \times 10^{-14} \text{ см}^3 \text{ молекула}^{-1} \text{ с}^{-1}$), приведенное в [38], тем более не объясняло краткость времени жизни ДМС в атмосфере.

В XXI в. возобновился интерес к исследованию реакции ДМС с радикалом IO. В работе [39] при температуре 298 К было получено значение константы скорости реакции (II), равное $(2.0^{+0.4}_{-0.6}) \times 10^{-14} \text{ см}^3 \text{ молекула}^{-1} \text{ с}^{-1}$, а в работе [40] это значение составило величину $(1.44 \pm 0.15) \times 10^{-14} \text{ см}^3 \text{ молекула}^{-1} \text{ с}^{-1}$. В обеих работах была установлена аррениусовская зависимость константы скорости

Таблица 2. Экспериментальные данные, полученные при температуре в реакторе 291 К, давлении 2.9 Торр и $J_0 = 655 \text{ имп/10 с}$

T, К	P, Торр	[O ₃] × 10 ⁻¹⁴ , молекула/см ³	[ДМС] × 10 ⁻¹⁴ , молекула/см ³	[O ₃]/[ДМС]	J _{стац} , имп/10 с	J ₀ /J _{стац}	t _{реакц} × 10 ³ , с*	t _{диф} × 10 ³ , с**
291	2.9	9.8	15.8	0.62	72	9.1	2.3	7.6
291	2.9	9.8	8.9	1.1	56	11.7	4.2	7.6
291	2.9	9.8	3.5	2.8	39.2	16.7	10.5	7.6
291	2.9	9.8	2.4	4.1	28	23	15.4	7.6
291	2.9	9.8	1.8	5.4	22.5	29.1	20.5	7.6
291	2.9	9.8	1.2	8	16.3	40	30.8	7.6

* t_{реакц} = 1/k_{IIгет}[ДМС].

** t_{диф} = 1/k_{диф}.

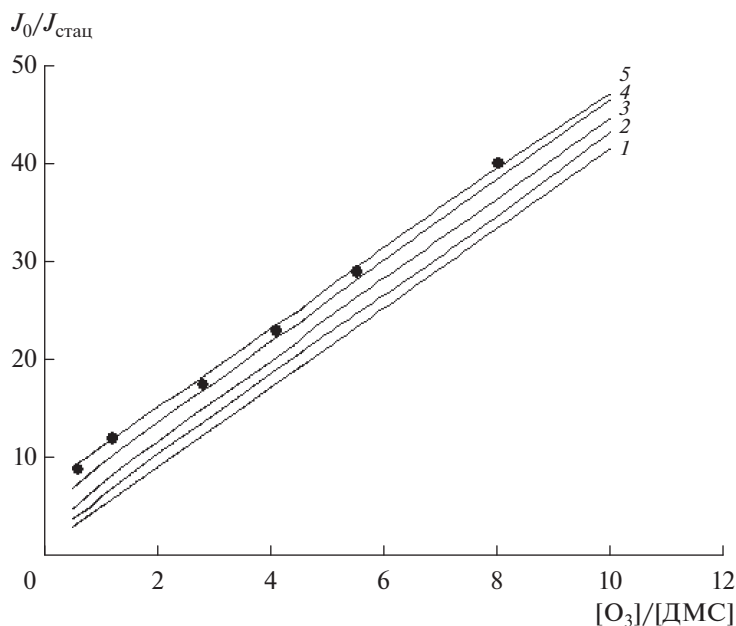


Рис. 6. Расчетная зависимость $J_0/J_{\text{стац}}$ от $[O_3]/[ДМС]$, полученная при разных значениях $\alpha = k_{II}^{\text{гет}} / (k_{II}^{\text{гет}} + k_{II}^{\text{гом}})$: 1 – 0, 2 – 0.5, 3 – 0.7, 4 – 0.9, 5 – 1. Условия реакции: $[O_3] = 9.8 \times 10^{14}$ молекула/см³, давление в реакторе 2.9 Торр. Символом (●) показаны экспериментальные значения, полученные при 291 К.

реакции от температуры, т.е. константа скорости реакции росла с повышением температуры, и был сделан вывод [39, 40], что эта реакция не играет существенной роли в химии атмосферы.

В 2004 г. теоретической работе Sayin и McKee [41] в результате проведенного компьютерного исследования реакций $(CH_3)_2S$ с BrO и IO было достигнуто разумное согласие между расчетными и экспериментальными коэффициентами скорости для реакции ДМС с BrO. Для реакции же ДМС с IO коэффициент скорости был оценен ими как 1.5×10^{-11} см³ молекула⁻¹ с⁻¹ и предположено, что реакция протекает через образование ассоциативного комплекса, за которым следует пе-

ренос атома кислорода от радикала IO к $(CH_3)_2S$ с образованием $(CH_3)_2SO$.

В работе [42] экспериментально исследовали зависимость константы скорости реакции (II) от давления в интервале температур 273–312 К и обнаружили увеличение константы скорости реакции при понижении температуры и повышении давления. При давлении ~200 Торр и температуре 298 К было получено следующее значение константы скорости реакции (II):

$$k = (2.5 \pm 0.3) \times 10^{-13} \text{ см}^3 \text{ молекулы}^{-1} \text{ с}^{-1}.$$

В нашей работе значение константы скорости реакции ДМС с радикалом IO при температуре 291 К составило величину:

Таблица 3. Экспериментальные данные, полученные при температуре в реакторе 365 К, давлении 3.7 Торр и $J_0 = 648$ имп/10 с

T, К	P, Торр	$[O_3] \times 10^{-14}$, молекула/см ³	$[ДМС] \times 10^{-14}$, молекула/см ³	$[O_3]/[ДМС]$	$J_{\text{стац}}$, имп/10 с	$J_0/J_{\text{стац}}$	$t_{\text{реакц}} \times 10^3$, с*	$t_{\text{диф}} \times 10^3$, с**
365	3.7	11	25	0.31	48	13.5	2.7	5.8
365	3.7	11	21	0.52	30.8	21	3.2	5.8
365	3.7	11	18	0.61	29.4	22	3.7	5.8
365	3.7	11	12	0.91	24	27	5.6	5.8
365	3.7	11	8	1.37	19	34	8.0	5.8
365	3.7	11	5	2.2	15.4	42	13.3	5.8

* $t_{\text{реакц}} = 1/k_{II}^{\text{гет}}[ДМС]$.
 ** $t_{\text{диф}} = 1/k_{II}^{\text{гом}}$.

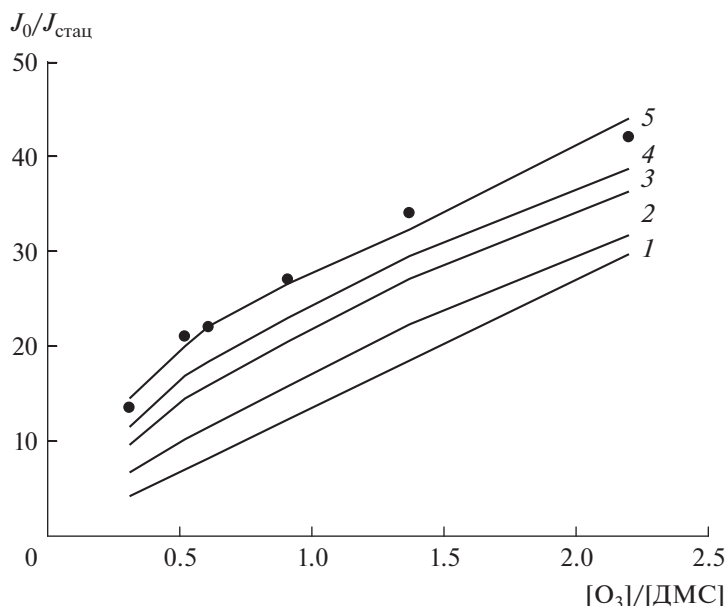


Рис. 7. Расчетная зависимость $J_0/J_{\text{стац}}$ от $[O_3]/[ДМС]$, полученная при разных значениях $\alpha = k_{II}^{\text{гет}} / (k_{II}^{\text{гет}} + k_{II}^{\text{гом}})$: 1 — 0, 2 — 0.2, 3 — 0.5, 4 — 0.9, 5 — 1. Условия реакции: $[O_3] = 1.1 \times 10^{15}$ молекула/см³, давление в реакторе 3.7 Торр. Символом (●) показаны экспериментальные значения, полученные при 365 К.

$$k_{II} = (2.7 \pm 0.2) \times 10^{-13} \text{ см}^3 \text{ молекула}^{-1} \text{ с}^{-1}.$$

Полученное нами значение k_{II} близко к значению из работы [42], и как и в этой работе мы наблюдали увеличение константы скорости реакции (II) при понижении температуры. Однако энергия активации данной реакции, измеренная в [42], более чем в 2 раза превышала значение энергии активации, полученное нами. Это означало, что при других температурах измеренные нами константы скорости реакции (II) будут отличаться от данных работы [42], выполненной при давлениях, достигающих 200 Торр. Авторы [42] полагают, что реакция (II) протекает через образование ассоциативного комплекса. При этом скорость реакции может возрастать за счет выигрыша энергии при образовании новой связи в этом комплексе. Однако, по-видимому, в наших экспериментальных условиях (при низких давлениях в реакторе) увеличение константы скорости реакции (II) происходит за счет выделения энергии при адсорбции одного из реагентов (ДМС) на поверхности реактора. Линейная зависимость скорости реакции от концентрации этого реагента свидетельствует о том, что концентрация адсорбированного ДМС пропорциональна его концентрации в объеме.

Уменьшение константы скорости реакции (II) с ростом температуры реактора, по-видимому, указывает на тот факт, что при более высокой температуре прочность связи адсорбированной молекулы ДМС с поверхностью реактора уменьшается.

Условия для более заметной роли гетерогенной реакции ДМС с радикалом IO в окислении ДМС могут создаваться в морской атмосфере. Там имеются природные аэрозоли и облака, в том числе содержащие серную (H_2SO_4) и метансульфоновую кислоты (CH_3SO_3H). На их поверхностях и могут происходить быстрые гетерогенные процессы. Как упоминалось выше, там же образуются значительные концентрации оксида йода (более 10^8 молекула/см³) [22], тогда как концентрация радикала OH в дневное время не превышает значения 9×10^6 молекула/см³ [23].

ВЫВОДЫ

1. Измерена константа реакции радикала IO с диметилсульфидом в диапазоне температур 291—365 К: $k_{II}(T) = 1.5 \times 10^{-14} [\pm 3.0 \times 10^{-15} \text{ см}^3 \text{ молекула}^{-1} \text{ с}^{-1}] \exp(7150[\pm 800 \text{ Дж/моль}]/RT)$.
2. Показано, что в экспериментальных условиях, созданных в реакторе, нет дополнительных источников или стоков активных центров, кроме реакций (I) и (II).
3. Путем сравнения расчетных кривых, построенных по формуле (7), и экспериментальных данных доказано, что реакция (II) является гетерогенной.
4. Высказано предположение, что адсорбция одного из реагентов (ДМС) на стенке реактора приводит к уменьшению энергии активации реакции (II) и, как следствие этого, к увеличению

скорости реакции по сравнению с гомогенным процессом.

5. Предположено, что уменьшение константы скорости реакции (II) при повышении температуры в реакторе связано с ослаблением прочности связи адсорбированной молекулы с поверхностью реактора, а значит, и уменьшением выигрыша в энергии активации за счет адсорбции.

6. Обсуждена возможная роль гетерогенной реакции (II) в химических процессах, которые возможны на морских аэрозолях, содержащих серную и другие кислоты.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Kloster S., Feichter J., Maier-Reimer E., Six K.D., Stier P., Wetzel P. // *Biogeosciences*. 2006. V. 3. P. 29.
- Andreae M.O. // *Mar. Chem.* 1990. V. 30. P. 1.
- Boucher O., Moulin C., Belviso S., Aumont O., Bopp L., Cosme E., von Kuhlmann R., Lawrence M.G., Pham M., Reddy M.S. // *Atmos. Chem. Phys.* 2003. V. 3. P. 65.
- Breider T.J., Chipperfield M.P., Richards N.A.D., Carslaw K.S., Mann G.W., Spracklen D.V. // *Geophys. Res. Lett.* 2010. V. 37. L02807.
- Charlson R.J., Lovelock J.E., Andreae M.O., Warren S.G. // *Nature*. 1987. V. 326. P. 655.
- Thomas M.A., Suntharalingam P., Pozzoli L., Rast S., Devasthal A., Kloster S., Feichter J., Lenton T.M. // *Atmos. Chem. Phys.* 2010. V. 10. P. 7425.
- Carslaw K.S., Lee L.A., Reddington C.L., Pringle K.J., Rap A., Forster P.M., Mann G.W., Spracklen D.V., Woodhouse T., Regayre L.A., Pierce J.R. // *Nature*. 2013. V. 503. P. 67.
- Chen Q., Sherwen T., Evans M., Alexander B. // *Atmos. Chem. Phys.* 2018. V. 18. P. 13617.
- Abbat P.D., Fenter F.F., Anderson J.G. // *J. Phys. Chem.* 1992. V. 96. P. 1780.
- Baron S.B., Turnipseed A.A., Ravishankara A.R. // *J. Phys. Chem.* 1996. V. 100. P. 4694.
- Williams M.B., Campuzano-Jost P., Bauer D., Hynes A. // *J. Phys. Chem. Lett.* 2001. V. 344. P. 61.
- Du L., Xu Y., Ge M., Jia L., Yao L., Wang W. // *Chem. Phys. Lett.* 2007. V. 436. P. 36.
- O'Dowd C.D., Jimenez J.L., Bahreini R., Flagan R.C., Seinfeld J.H., Hameri K., Pirjola L., Kulmala M., Jennings S.G., Hoffmann T. // *Nature*. 2002. V. 417. P. 632.
- Butkovskaya N.I., Poulet G., LeBras G. // *J. Phys. Chem.* 1995. V. 99. P. 4536.
- Breider T.J., Chipperfield M.P., Richards N.A.D., Carslaw K.S., Mann G.W., Spracklen D.V. // *Geophys. Res. Lett.* 2010. V. 37. P. L02807.
- Knight G.P., Crowley J.N. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2001. V. 3. P. 393.
- Gravestock T., Blitz M.A., Heard D.E. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2005. V. 7. P. 2173.
- Dillon T.J., Karunanandan R., Crowley J.N. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2006. V. 8. P. 847.
- Алоян А.Е., Ермаков А.Н., Арутюнян В.О. // *Изв. РАН. Физика атмосферы и океана*. 2015. Т. 51. № 3. С. 276.
- Алоян А.Е., Ермаков А.Н., Арутюнян В.О. // *Изв. РАН. Физика атмосферы и океана*. 2016. Т. 52. № 4. С. 402.
- Barrie L.A., Bottenheim J.W., Hart W.R. // *J. Geophys. Res.* 1994. V. 99. P. 25313.
- Huang R.J., Seitz K., Neary T., O'Dowd C.D., Platt U., Hoffmann T. // *Geophys. Res. Lett.* 2010. V. 37. P. L03803.
- Vaughan S., Ingham T., Whalley L.K., Stone D., Evans M.J., Read K.A., Lee J.D., Moller S.J., Carpenter L.J., Lewis A.C., Fleming Z.L., Heard D.E. // *Atmos. Chem. Phys.* 2012. V. 12. P. 2149.
- Ларин И.К., Мессинева Н.А., Спасский А.И., Трофимова Е.М., Туркин Л.Е. // *Кинетика и катализ*. 2000. Т. 41. С. 485. (Larin I.K., Messineva N.A., Spasskii A.I., Trofimova E.M., Turin L.E. // *Kinet. Catal.* 2000. V. 41. P. 437.)
- Кикоин И.К. Таблицы физических величин. Справ. М.: Атомиздат, 1976. С. 200. (Kikoin I.K. *Tablitsy fizicheskikh velichin*. Sprav. M.: Atomizdat, 1976. P. 200)
- Atkinson R., Baulch D.L., Cox R.A., Crowley J.N., Hampson R.F., Hynes R.G., Jenkin M.E., Rossi M.J., Troe J. // *Atmos. Chem. Phys.* 2007. V. 7. P. 981.
- Бубен С.Н., Ларин И.К., Мессинева Н.А., Трофимова Е.М. // *Хим. физика*. 1990. Т. 9. С. 116. (Buben S.N., Larin I.K., Messineva N.A., Trofimova E.M. // *Chim. Fizika*. 1990. V. 9. P. 116.)
- McAllen D.T., Gullum T.V., Dean R.A., Fidler F.A. // *J. Am. Chem. Soc.* 1951. V. 73. P. 3626.
- Vinogradov P.S., Borisenko D.M., Hansel A., Taucher J., Ferguson E.E., Lindinger W. // *Int. J. Mass Spectrom.* 2005. V. 243. P. 127.
- Ларин И.К., Невозжай Д.В., Спасский А.И., Трофимова Е.М., Туркин Л.Е. // *Кинетика и катализ*. 1999. Т. 40. С. 487. (Larin I.K., Nevozhai D.V., Spasskii A.I., Trofimova E.M., Turin L.E. // *Kinet. Catal.* 1999. V. 40. P. 487.)
- Atkinson R., Baulch D.L., Cox R.A., Crowley J.N., Hampson R.F., Hynes R.G., Jenkin M.E., Rossi M.J., Troe J. // *Atmos. Chem. Phys.* 2007. V. 7. P. 984.
- Atkinson R., Baulch D.L., Cox R.A., Crowley J.N., Hampson R.F., Hynes R.G., Jenkin M.E., Rossi M.J., Troe J. // *Atmos. Chem. Phys.* 2004. V. 4. P. 1461.
- Fuller E.M., Ensue K., Giddins J.Q. // *J. Phys. Chem.* 1969. V. 73. P. 3679.
- Martin D., Jourdain J.L., Laverdet G., Lebras G. // *Int. J. Chem. Kinet.* 1987. V. 19. P. 503.
- Barnes I., Becker K.H., Carlier P., Mouvier G. // *Int. J. Chem. Kinet.* 1987. V. 19. P. 489.
- Daykin E.P., Wine P.H. // *J. Geophys. Res.* 1990. V. 95. P. 18547.

37. Maguin F., Mellouki A., Laverdet G., Poulet G., LeBras G. // Int. J. Chem. Kinet. 1991. V. 23. P. 237.
38. Barnes I., Bastian V., Becker K.H., Overath R.D. // Int. J. Chem. Kinet. 1991. V. 23. P. 579.
39. Gravestock T., Blitz M.A., Heard D.E. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2005. V. 7. P. 2173.
40. Dillon T.J., Karunanandan R., Crowley J.N. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2006. V. 8. P. 847.
41. Sayin H., McKee M.L. // J. Phys. Chem. A. 2004. V. 108. P. 7613.
42. Nakano J., Enamy S., Nakamichi S., Aloisio S., Hashimoto S., Kawasaki M. // J. Phys. Chem. 2003. V. 107. P. 6381.

Heterogeneous Reaction of Dimethyl Sulfide with Iodine Oxide in Temperature Range 291–365 K

I. K. Larin¹, T. I. Belyakova¹, N. A. Messineva^{1,*}, A. I. Spassky¹, and E. M. Trofimova^{1,**}

¹Talrose Institute for Energy Problems of Chemical Physics, Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Leninsky pr., 38, block 2, Moscow, 117829 Russia

*e-mail: nat-messineva@yandex.ru

**e-mail: eltrofimova@yandex.ru

The reaction of iodine oxide radical (IO) with dimethyl sulfide (DMS) in the temperature range 291–365 K was studied by method of resonance fluorescence of iodine atoms. It was shown that this reaction under the conditions of our experiments is mainly heterogeneous, and the rate constant of heterogeneous reaction is almost an order of magnitude higher than the rate constant of homogeneous reaction. The dependence of the rate constant of this reaction on temperature can be represented by the following expression: $k(T) = 1.5 \times 10^{-14} [\pm 3 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}] \exp(7150[\pm 800 \text{ J/mol}]/RT)$. The conditions under which the heterogeneous reaction of DMS with IO radical may play a noticeable role in the oxidation of DMS in atmosphere are discussed.

Keywords: resonance fluorescence, dimethyl sulfide, iodine oxide, aerosols, heterogeneous reactions

УДК 541.128.3:542.924:547.53539

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГЛУТАТИОНА С РЕСВЕРАТРОЛОМ В ПРИСУТСТВИИ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА. КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

© 2021 г. К. М. Зинатуллина^{а, *}, О. Т. Касаикина^а,
Н. П. Храмева^б, М. И. Индейкина^б, А. С. Кононихин^б

^аФГБУН Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,
ул. Косыгина, 4, корп. 1, Москва, 119991 Россия

^бФГБУН Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия

*e-mail: karinazinat11@gmail.com

Поступила в редакцию 13.10.2020 г.

После доработки 01.12.2020 г.

Принята к публикации 03.12.2020 г.

Исследованы кинетические закономерности взаимодействия глутатиона (GSH) с ненасыщенным фенолом ресвератролом (RVT) в деионизированной воде в присутствии пероксида водорода (H_2O_2). GSH, содержащий две карбоксильные группы, при физиологической концентрации (0.1–10 мМ) образует кислые растворы (рН 3–4); молекулы GSH ассоциируются в димеры. В этих условиях GSH относительно медленно окисляется кислородом воздуха, а реакция GSH с H_2O_2 сопровождается выходом радикалов. Скорость генерирования тиольных радикалов (W_i) составляет доли процента от скорости расходования GSH, но ее достаточно для инициирования цепной тиол-ен реакции GSH с RVT. На основании полученных экспериментальных данных по кинетике процесса и составу продуктов, а также литературных сведений о реакциях GSH с H_2O_2 и тиольных радикалов, предложена кинетическая модель сложного процесса взаимодействия GSH с RVT в присутствии H_2O_2 в водной среде при 37°C. Модель включает 19 квазиэлементарных реакций с соответствующими константами скорости, в том числе, формирование промежуточных комплексов GSH– H_2O_2 и GSH–GSH, образование радикалов и их последующие превращения в реакциях с RVT и GSH в конечные продукты. Компьютерное моделирование на основе разработанной модели удовлетворительно описывает особенности кинетики процесса в широком диапазоне концентраций реагентов.

Ключевые слова: глутатион, пероксид водорода, тиольные радикалы, ресвератрол, тиол-ен реакции, кинетическая модель

DOI: 10.31857/S0453881121020131

ВВЕДЕНИЕ

Глутатион (GSH) — природный эндогенный тиол, который содержится в биологических тканях и жидкостях в высоких концентрациях (0.1–10 мМ), на порядки превосходящих концентрации других компонентов антиоксидантной системы. Считается, что GSH регулирует функции белков и экспрессию генов, реагирует с гидроксильными и пероксильными радикалами, восстанавливает гидропероксиды, дисульфидные связи, предотвращает окисление протеинов [1–3]. В литературе отмечают существенные изменения в содержании глутатиона при развитии многих патологий, в том числе при болезнях Альцгеймера,

Паркинсона, сердечно-сосудистых и онкологических заболеваниях [4–9].

Ранее мы детально исследовали механизм реакции GSH с H_2O_2 в среде бидистиллированной деионизированной воды [10–14]. Установлено, что взаимодействие GSH и H_2O_2 сопровождается образованием радикалов [10, 11]. Методом ингибиторов с использованием оригинального акцептора радикалов [10, 15] было показано, что в деионизированной воде выход радикалов в реакции с H_2O_2 наблюдается и в случае других тиолов: цистеина, гомоцистеина, ацетилцистеина. В [10] на основе своих и литературных данных была построена кинетическая модель взаимодействия GSH с H_2O_2 , включающая 13 квазиэлементарных реакций с соответствующими константами скорости, которая удовлетворительно описывала кинетические кривые расходования GSH и иницирования радикалов (расходования акцептора

Сокращения и обозначения: GSH — глутатион; RVT — ресвератрол; W_i — скорость генерирования тиольных радикалов; DTNB — 5,5'-дитиобис-(2-нитробензойная кислота); PBS — фосфатно-солевой буфер; W_{RVT} — скорость расходования RVT; W_{GSH} — скорость расходования глутатиона.

радикалов). В [16] методом спиновых ловушек с использованием 5,5-диметил-1-пирролин-N-оксида (DMPO) было показано, что при взаимодействии GSH с H_2O_2 действительно образуются тиольные радикалы. Выход радикалов небольшой, но даже в таком количестве они могут инициировать цепные процессы. В [13, 14] установлено, что в присутствии H_2O_2 в водных растворах инициируются цепные тиол-ен реакции GSH с ненасыщенными фенолами ресвератролом и кофейной кислотой. Реакции тиолов с олефинами (тиол-ен реакции, гидротиолирование алкенов) с образованием тиоэфиров известны давно с 1905 г. [17]. Но в последние десятилетия им уделяется большое внимание в связи с возможностью селективного и стереоселективного синтеза разнообразных соединений в полимерной и медицинской химии [18–20]. Ресвератрол и кофейная кислота – растительные полифенолы, метаболиты биосин-

теза лигнина, содержат ненасыщенную связь в боковых заместителях ароматического каркаса. В последнее время эти фенолы, в особенности ресвератрол (RVT, 3,5,4'-тригидроксистильбен), привлекают внимание медиков и биохимиков в связи с так называемым “французским парадоксом” – необычно низким уровнем сердечно-сосудистых и онкологических заболеваний при высококалорийном питании с обилием жиров, наблюдаемом в некоторых регионах Франции на фоне регулярного потребления красного вина [21, 22]. Благодаря наличию ненасыщенной связи, сопряженной с двумя фенольными фрагментами (схема 1), RVT может существовать в *транс*- и *цис*-форме, и активно реагировать с тиольными радикалами, которые с высокими константами скорости ($\sim 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$) обратимо присоединяются к двойным связям и катализируют *цис*–*транс*-изомеризацию олефинов [23, 24].

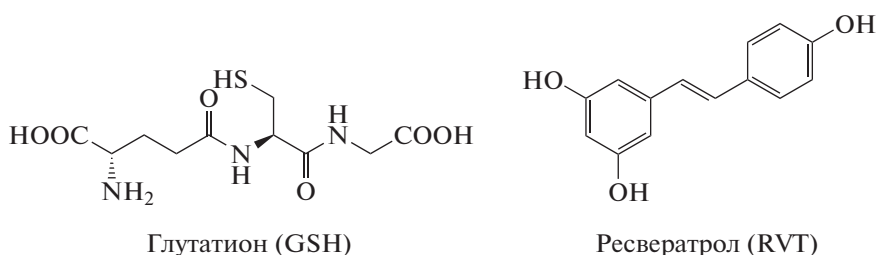


Схема 1. Структурные формулы глутатиона и ресвератрола.

В настоящей работе экспериментально исследованы кинетические закономерности взаимодействия GSH с ресвератролом в присутствии H_2O_2 , методом масс-спектрометрии (MS-электроспрей положительных ионов) изучен состав продуктов, образующихся в реакциях GSH с H_2O_2 и с RVT. С учетом полученных данных о тиол-ен реакции GSH с RVT, а также литературных сведений о реакциях GSH, H_2O_2 и тиольных радикалов предложена уточненная кинетическая модель сложного процесса взаимодействия GSH и H_2O_2 и тиол-ен реакции с RVT (в водной среде при 37°C), которая хорошо описывает особенности кинетики процесса в широком диапазоне концентраций реагентов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Глутатион (GSH), реактив Эллмана (DTNB, 5,5'-дителиобис-(2-нитробензойная кислота)) – “Sigma-Aldrich”, пероксид водорода, H_2O_2 , “PanReac AppliChem”, *транс*-ресвератрол (RVT), “abcrGmbH”, использовали без очистки.

В качестве реакционной среды использовали деионизированную воду.

Базовый раствор RVT (13.3 мМ) готовили в этаноле (“Медхимпром”), который добавляли к

реакционной смеси. Концентрацию H_2O_2 (в отсутствие GSH) контролировали методом йодометрии. Концентрацию GSH определяли с применением реактива Эллмана спектрофотометрически при $\lambda_{\text{max}} = 412 \text{ нм}$ и $\epsilon = 0.14 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [25, 26].

Тиол-ен реакцию GSH с RVT проводили при температуре 37°C непосредственно в термостатируемой кювете спектрофотометра СФ-2000 (ООО “ОКБ Спектр”, Россия), в которой регистрировали расходование RVT $\epsilon = 0.3 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ при $\lambda_{\text{max}} = 304\text{--}308 \text{ нм}$, а также в стеклянной термостатируемой ячейке, снабженной устройствами для отбора проб и барботаж воздуха. По ходу реакции из реакционного сосуда отбирали аликвоты по 90 мкл для анализа RVT и GSH. Аликвоты добавляли соответственно к 3 мл деионизированной воды и натрий-фосфатного буферного раствора (PBS, pH 7.4), содержащего 0.3 мМ DTNB, и записывали УФ-спектры.

GSH, содержащий две карбоксильных группы, при физиологической концентрации (0.1–10 мМ) образует кислые растворы (pH 3–4). В работе [27] нами были выявлены существенные различия в кинетике и механизме реакции GSH с H_2O_2 в деионизированной воде и в фосфатных буферных системах с pH ≥ 7 , часто применяемых в биохимических исследованиях. Поэтому в каждом опыте

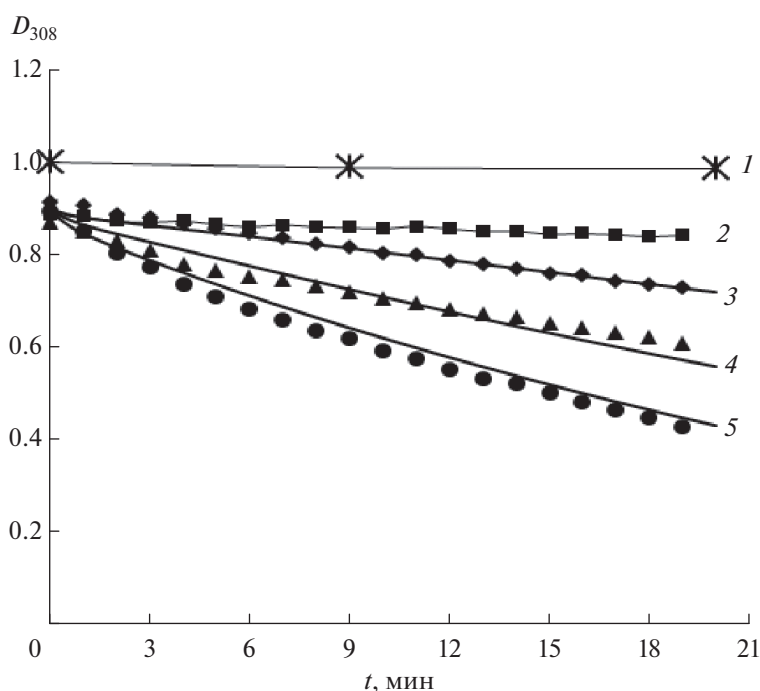


Рис. 1. Кинетические кривые расходования 0.03 мМ RVT в реакции с GSH в отсутствие (1) и в присутствии 4.55 мМ H_2O_2 (2–5); концентрация GSH (мМ): 1 – 25 (концентрация RVT – 0.033 мМ); 2 – 0; 3 – 2.5; 4 – 5; 5 – 10. Точки – экспериментальные данные, сплошные линии – расчетные данные по кинетической модели (табл. 2).

измеряли pH растворов pH-метром-милливольтметром pH-410 (“Аквион”, Россия). Ошибка в измерении pH составляла ± 0.02 . Ошибка в измерении скоростей расходования GSH и RVT не превышала 15%.

Исследования молекулярных продуктов реакции проводили методом масс-спектрометрии в Центре коллективного пользования “Новые материалы и технологии” ИБХФ РАН на tandemном масс-спектрометре LTQ FT Ultra (“Thermo Finnigan”, Германия) методом электроспрейной ионизации в режиме измерения положительных ионов. Непосредственно перед вводом в масс-спектрометр образец разбавляли в 20 раз 50%-ным раствором ацетонитрила с добавлением 0.1% муравьиной кислоты.

Компьютерное моделирование кинетических кривых расходования реагентов в реакции GSH с RVT в присутствии H_2O_2 и оптимизацию констант скоростей 19-ти квази-элементарных реакций, составляющих кинетическую модель процесса осуществляли с использованием программы [28].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кинетические особенности тиол-ен реакции глутатиона с ресвератролом в присутствии пероксида водорода в деионизированной воде

Выше отмечалось, что концентрация GSH в биологических тканях и жидкостях на порядки

выше микромолярной концентрации других компонентов антиоксидантной системы. Поэтому в экспериментах, как правило, [GSH] варьировали в диапазоне 0.1–10 мМ, а [RVT] были порядка 1–100 мкМ. На рис. 1 представлены кинетические кривые расходования RVT в отсутствие (кривая 1) и в присутствии H_2O_2 при разных концентрациях GSH (кривые 2–5). Видно, что расходование RVT, который является эффективным акцептором радикалов, наблюдается только при совместном присутствии GSH и H_2O_2 (кривые 3–5). Необходимо отметить, что введение GSH в реакционную среду приводит к снижению pH (табл. 1).

Из рис. 2 следует, что начальная скорость расходования RVT (W_{RVT}) линейно возрастает с ростом его начальной концентрации. Ранее в [10] нами были получены эмпирические зависимости для скорости расходования глутатиона (W_{GSH}) и скорости инициирования радикалов (W_i) при взаимодействии GSH и H_2O_2 , измеренной методом ингибиторов:

$$W_{\text{GSH}} \cong \text{const} [\text{GSH}]_0^{0.3} [\text{H}_2\text{O}_2]_0^{1.2}, \quad (1)$$

где $\text{const} = (1.7 \pm 0.2) \times 10^{-3} \text{ M}^{-0.5} \text{ c}^{-1}$.

$$W_i \cong \text{const} [\text{GSH}]^{0.75} [\text{H}_2\text{O}_2]^{0.75}, \quad (2)$$

где $\text{const} = (1.3 \pm 0.2) \times 10^{-5} \text{ M}^{-0.5} \text{ c}^{-1}$.

Таблица 1. Кинетические характеристики расходования 0.03 мМ RVT при разных концентрациях GSH в присутствии 4.55 мМ H_2O_2 в деионизированной воде при 37°C

[GSH], мМ	pH	$W_{\text{GSH}} \times 10^7$, М/с	$W_{\text{RVT}} \times 10^9$, М/с	$*W_i \times 10^9$, М/с
0	6.70	0	0	0
2.0	3.28	1.62	4.3	2.1
2.5	3.23	1.72	5.5	2.5
5.0	3.10	2.14	8.2	4.2
7.0	3.03	2.37	11.6	5.4
10.0	3.00	2.63	17.5	7.1

Скорость расходования RVT (W_{RVT}), как и W_{GSH} [10], нелинейно зависит от концентраций GSH и H_2O_2 . В табл. 1 представлены значения W_{RVT} , экспериментально измеренные при разных концентрациях GSH в присутствии 4.55 мМ H_2O_2 , и скорости инициирования радикалов ($*W_i$), рассчитанные по уравнению (2). Примечательно, что значения скоростей, отсекаемые линейными зависимостями $W_{\text{RVT}} - [\text{RVT}]$ (рис. 2) на оси ординат, практически (в пределах ошибки) совпадают с расчетными значениями $*W_i$ для соответствующих концентраций GSH. Длина цепи в расходо-

вании ресвератрола (W_{RVT}/W_i), как можно видеть из табл. 1, невелика, порядка 2-х звеньев, а выход радикалов меньше 1% ($W_i/W_{\text{GSH}} < 0.01$).

Скорость расходования RVT удовлетворительно описывается уравнением (3) для цепных реакций окисления и полимеризации с квадратичным обрывом цепей на ведущих цепи радикалах [29]. В [13, 14] мы предположили, что в цепной реакции ненасыщенных фенолов с GSH в присутствии H_2O_2 обрыв происходит на тиольных радикалах $\text{GS}^\cdot$, а лимитирующей стадией является реакция радикала с RVT:

$$W_{\text{RVT}} = W_i + a[\text{RVT}]W_i^{0.5}. \quad (3)$$

Здесь параметр $a \cong 3.5 \text{ М}^{-0.5} \text{ с}^{-0.5}$ аналогичен отношению констант скорости реакций продолжения (k_p) и обрыва цепей (k_t)

$$a = k_p / (2k_t)^{0.5}.$$

Анализ продуктов

Исследования молекулярных продуктов реакции проводили методом масс-спектрометрии с применением электроспрейной ионизации в режиме измерения положительных ионов. На рис. 3а приведен масс-спектр исходного образца GSH, в котором наряду с молекулярным ионом MH^+

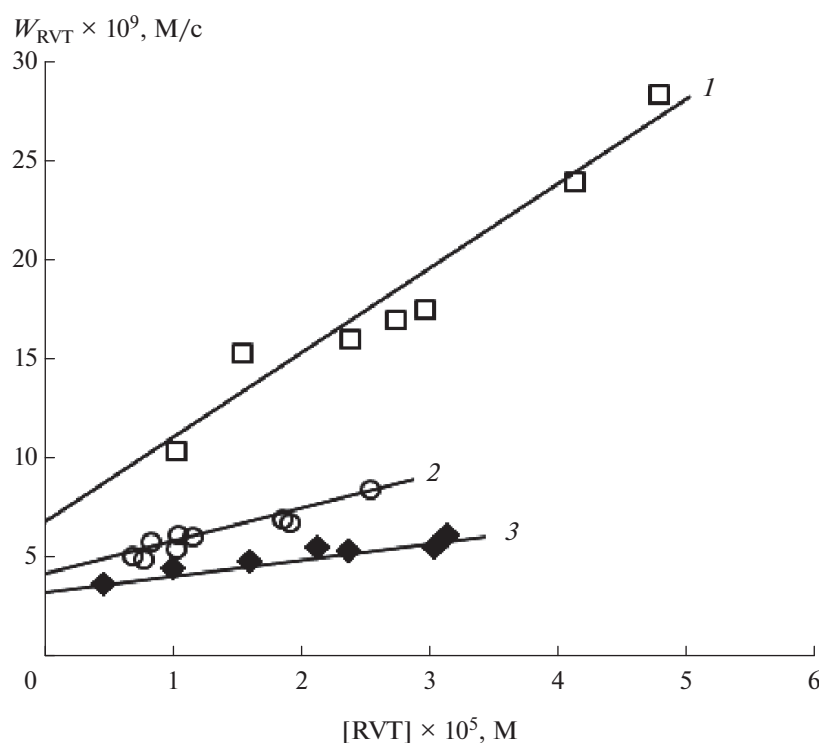


Рис. 2. Зависимости скоростей расходования RVT (W_{RVT}) от концентрации RVT в реакционной смеси 4.55 мМ H_2O_2 с разными концентрациями GSH (мМ): 1 – 10; 2 – 5; 3 – 2.5.

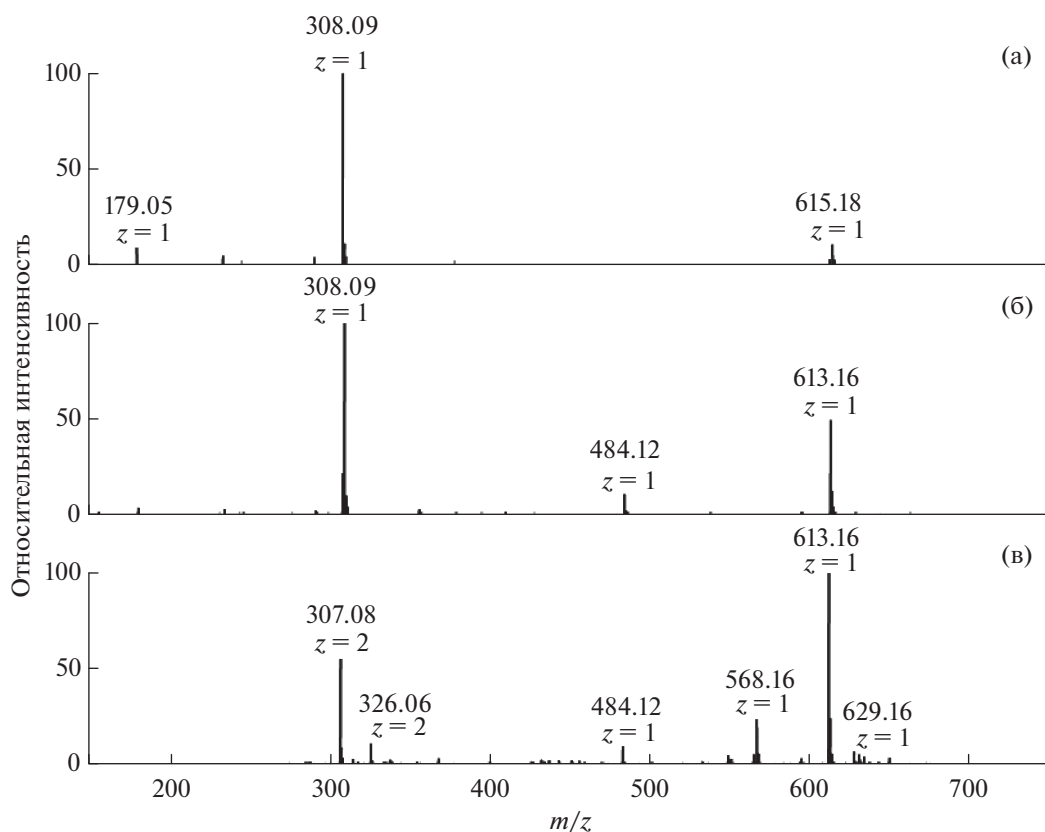
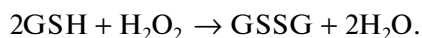


Рис. 3. Масс-спектры исходного глутатиона (а), продуктов реакции 10 мМ GSH с 2 мМ H_2O_2 (б) и продуктов, образующихся в смеси 2.3 мМ GSH, 1.3 мМ RVT и 3.2 мМ H_2O_2 (в) в деионизированной воде.

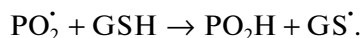
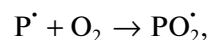
308.09 присутствуют ионы M^+H^+ 615.17, свидетельствующие о наличии в образце достаточно устойчивых димеров GSH–GSH. В работе [30] было отмечено, что при исследовании масс-спектров GSH методом электроспрея отрицательных ионов в водном растворе наряду с ионами GSH обнаруживаются ионы димера, тогда как в фосфатном буферном растворе (0.1 М, pH ~ 7) димер не регистрируется. Очевидно, одноименно отрицательно заряженные вследствие диссоциации карбоксильных групп ионы глутатиона не образуют димеров при pH ≥ 7 .

Основным продуктом окисления GSH в реакции с H_2O_2 является соответствующий дисульфид GSSG (M^+H^+ 613.16) (рис. 3б). Реакция происходит в соответствии с известным и многократно подтвержденным [30–34] стехиометрическим уравнением:



На рис. 3в в масс-спектре продуктов, полученных в реакционной смеси 2.3 мМ GSH, 1.3 мМ RVT и 3.2 мМ H_2O_2 в исходно деионизированной воде видно, что основной продукт – дисульфид GSSG (M^+H^+ 613.16). Наряду с GSSG образуется продукт M^+H^+ 568.16 с массой, соответствующей

гидропероксиду (PO_2H), который может получиться в результате последовательного присоединения тиильного радикала $\text{GS}^\bullet$ и кислорода к RVT:



Кинетическая модель взаимодействия глутатиона с ресвератролом

Для анализа кинетики взаимодействия GSH с RVT в присутствии H_2O_2 использовано компьютерное моделирование с использованием программы [28]. Ранее в [10] мы представили кинетическую модель взаимодействия GSH с H_2O_2 , которая включала 13 квазиэлементарных реакций. С учетом дополнительных экспериментальных и уточненных в литературе данных для описания взаимодействия GSH с H_2O_2 оставлено 10 реакций (табл. 2, реакции (I)–(X)).

Поскольку в серии работ [35–38] приводятся достаточно убедительные результаты спектроскопических (УФ и ИК) исследований и теоретическо-

Таблица 2. Кинетическая модель взаимодействия GSH с RVT в присутствии H_2O_2 в водной среде при $37^\circ C$

№№	Реакции	Константы скорости	Значение k_i , $M^{-1} c^{-1}$
I	$GSH + H_2O_2 \rightarrow K$	k_1	5
II	$K \rightarrow GSH + H_2O_2$	k_2	$*4 \times 10^{-3}$
III	$K + GSH \rightarrow GSSG + 2H_2O$	k_3	6×10^{-2}
IV	$GSH + GSH \rightarrow C$	k_4	1.3
V	$C \rightarrow GSH + GSH$	k_5	$*9 \times 10^{-4}$
VI	$C + H_2O_2 \rightarrow GSSG + 2H_2O$	k_6	1.5×10^{-3}
VII	$C + H_2O_2 \rightarrow 2GS^\bullet + 2H_2O$	k_7	2×10^{-5}
VIII	$GSH + H_2O_2 \rightarrow \bullet OH + GS^\bullet + H_2O$	k_8	1×10^{-3}
IX	$\bullet OH + GSH \rightarrow H_2O + GS^\bullet$	k_9	1×10^6
X	$GS^\bullet + GS^\bullet \rightarrow GSSG$	k_{10}	1×10^9
XI	$GS^\bullet + RVT \rightarrow P^\bullet$	k_{11}	2.5×10^5
XII	$P^\bullet \rightarrow GS^\bullet + RVT$	k_{12}	$*1 \times 10^4$
XIII	$P^\bullet + GSH \rightarrow GS^\bullet + PH$	k_{13}	5×10^4
XIV	$P^\bullet + (O_2) \rightarrow PO_2^\bullet$	k_{14}	$**1 \times 10^6$
XV	$PO_2^\bullet + GSH \rightarrow POOH + GS^\bullet$	k_{15}	5×10^3
XVI	$GS^\bullet + PO_2^\bullet \rightarrow GSH + O_2$	k_{16}	1×10^9
XVII	$GSH + RVT \rightarrow Y$	k_{17}	5
XVIII	$Y \rightarrow GSH + RVT$	k_{18}	2×10^{-4}
XIX	$Y + GS^\bullet \rightarrow P^\bullet + GSH$	k_{19}	1×10^6

Примечание. К – комплекс $GSH-H_2O_2$; C – комплекс $GSH-GSH$; Y – комплекс GSH с RVT; $P^\bullet$ – алкильный радикал, образующийся в результате присоединения тиольного радикала $GS^\bullet$ к двойной связи RVT; $PO_2^\bullet$ и POOH – соответствующие пероксильный радикал и гидропероксид.

* Константа скорости имеет размерность c^{-1} .

** $k_{14} = k [O_2]$ имеет размерность c^{-1} ; $[O_2] = 1 \times 10^{-4} M$.

го анализа [36] появлению комплексов $GSH-H_2O_2$ не только в буферных растворах с физиологическим pH, но и в чистой воде [37], которая при добавлении GSH имеет pH 2, мы сохранили в кинетической модели реакции (I)–(III) образования комплекса K ($GSH-H_2O_2$) и окисления его в дисульфид GSSG, хотя в масс-спектрах продуктов реакции (рис. 3б) не обнаруживается соответствующий комплексу ион MH^+ 342.

Примечательно, что измеренная в [37] методом время-разрешенной рамановской спектроскопии скорость расходования GSH при концентрациях реагентов 1 M, равная $2 \times 10^{-3} M/c$, практически совпадает с величиной скорости $W_{GSH} = 1.8 \times 10^{-3} M/c$, рассчитанной по уравнению (1).

В [27] мы показали, что в фосфатных буферных системах при $pH \geq 7$ усиливается реакция окисления GSH кислородом воздуха и резко снижается скорость иницирования радикалов в ре-

акции GSH с H_2O_2 по сравнению с W_i в деионизованной воде. При $pH \geq 7$ не образуются димеры глутатиона. Поэтому при конструировании модели было принято, что выход радикалов происходит, в основном, в реакции (VII) при взаимодействии димера $GSH-GSH$ (C, табл. 2) с H_2O_2 . Реакции (VII) и (VIII), которые поставляют радикалы, практически не влияют на скорость расходования GSH (W_{GSH}). Тиоловая группа $-SH$ в комплексах K [35] и C определяется реактивом Элмана так же, как в свободном GSH. Величина $k_{10} = 10^9 M^{-1} c^{-1}$ известна для быстрой рекомбинации тиольных радикалов [34].

Реакции XI–XVI имеют место при добавках RVT и вместе с остальными реакциями описывают кинетические кривые расходования RVT. Известно, что тиольные радикалы с высокими константами скорости обратимо ($\sim 10^5 M^{-1} c^{-1}$) присоединяются к двойным связям $-C=C-$ [23, 40],

Таблица 3. Влияние кислорода на тиол-ен реакцию GSH с RVT в присутствии $H_2O_2^*$

Условия	$[GS^*]$, М	$[P^*]$, М	$[PO_2^*]$, М	$[PH]$, М	$[POOH]$, М	ΔGSH , М
Без RVT, Реакции (I)–(X)	7.3×10^{-10}	—	—	—	—	3.37×10^{-4}
С RVT без O_2 Реакции (I)–(XIII)	7.3×10^{-10}	8.6×10^{-12}	—	1.9×10^{-6}	—	3.39×10^{-4}
С RVT и O_2 Реакции (I)–(XVI)	9.96×10^{-11}	1.9×10^{-14}	5.06×10^{-9}	4.0×10^{-9}	9.2×10^{-5}	4.2×10^{-4}
С Y (GSH–RVT) Реакции (I)–(XIX)	4.76×10^{-11}	3.2×10^{-14}	9.6×10^{-9}	5.3×10^{-9}	1.54×10^{-4}	2.2×10^{-4}

* Рассчитанные по модели для рис. 4 значения концентраций компонентов при $t = 150$ мин. Прочерки означают, что в расчете (см. Условия) не учитывались реакции с участием этих частиц.

поэтому в модель введены реакции (XI) и (XII). Образующийся в результате присоединения GS^* к RVT алкильный радикал P^* может прореагировать с GSH ($k_{13} \approx 10^5\text{--}10^6 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ [23, 40]) или с кислородом, поскольку опыты проводили в аэробных условиях ($k_{14} \approx 10^9\text{--}10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ [41]). В

табл. 3 приведены рассчитанные по модели значения квазистационарных концентраций радикалов, из которых видно, что в присутствии O_2 доминируют пероксильные радикалы PO_2^* и увеличивается содержание молекулярных продуктов присоединения радикалов GS^* к RVT. Определя-

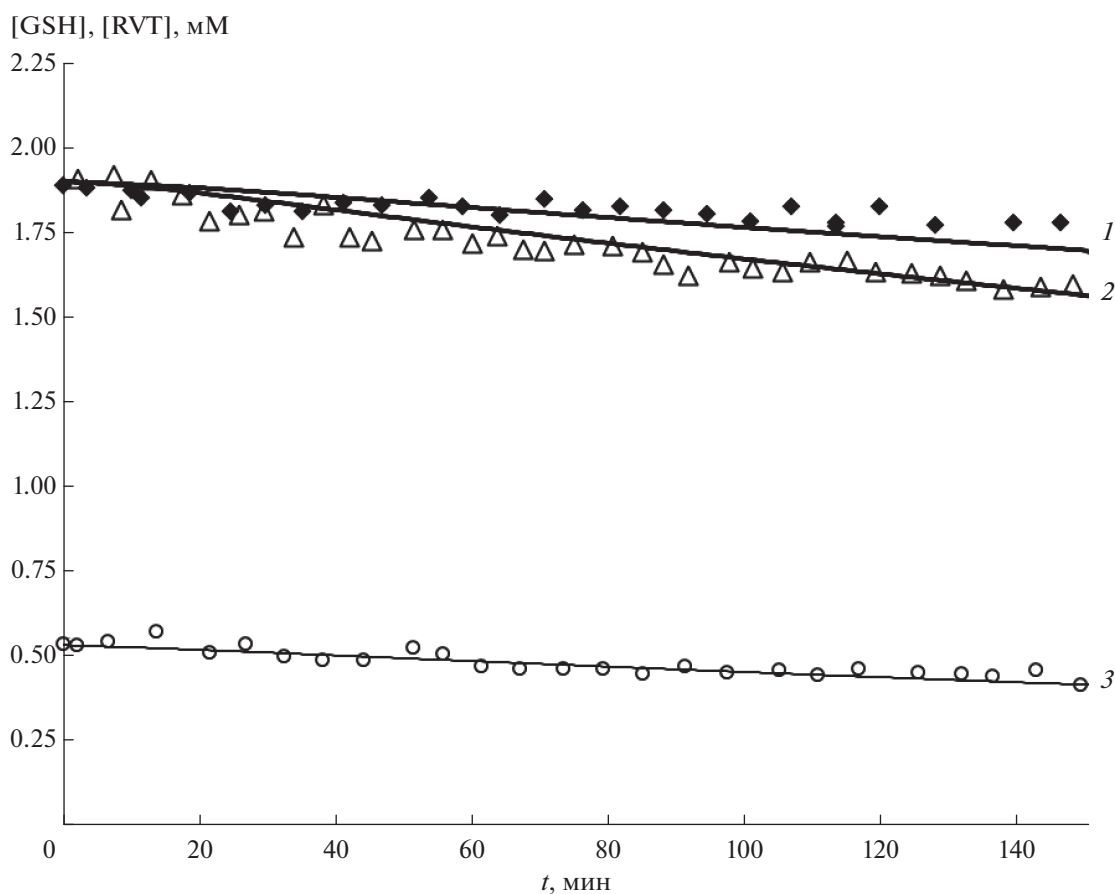


Рис. 4. Кинетические кривые расходования 1.9 мМ GSH (1, 2, 3) и 0.53 мМ RVT (3) в присутствии 2.1 мМ H_2O_2 : 1 – GSH (●) с RVT; 2 – GSH (△) без RVT; водная среда, 37°C. Точки – экспериментальные данные, сплошные линии – расчетные данные по кинетической модели (табл. 2).

ющая роль O_2 в кинетике присоединения тиольных радикалов к олефинам при изучении ее методом флеш-фотолиза отмечена и проанализирована в работах [41, 42].

На рис. 4 представлены экспериментально многократно повторенные и воспроизводимые кинетические кривые расщепления глутатиона и ресвератрола, взятых при сопоставимых по масштабу концентрациях. Вопреки нашим ожиданиям, в присутствии RVT скорость расщепления GSH не увеличивается за счет дополнительного расщепления в цепной реакции с RVT, а уменьшается. Чтобы получить такой эффект, модель дополнили обратимым связыванием RVT с GSH в комплекс Y (реакции (XVII)–(XIX)).

Представленная кинетическая модель с оптимизированными константами скоростей вполне удовлетворительно описывает экспериментальные концентрационные зависимости для W_{RVT} и W_{GSH} (рис. 2 и табл. 1), а также экспериментальные кинетические кривые расщепления RVT и GSH в реакции GSH с RVT в присутствии H_2O_2 (рис. 1 и 4).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Опираясь на экспериментально полученные кинетические кривые и концентрационные зависимости скорости расщепления глутатиона и ресвератрола в присутствии H_2O_2 от концентраций реагентов (в водной среде при 37°C) и данные по составу продуктов, разработана кинетическая модель взаимодействия GSH с RVT, инициированного тиольными радикалами, образующимися в реакции GSH с H_2O_2 . Скелетная модель включает 19 реакций с соответствующими оптимизированными для условий эксперимента значениями констант скоростей. Реакции образования комплексов GSH– H_2O_2 и GSH–GSH позволили описать нетривиальные концентрационные зависимости скорости расщепления глутатиона и инициирования радикалов при взаимодействии GSH с H_2O_2 , реакции (XIV) и (XV) отражают важную роль кислорода воздуха в радикально-цепном расщеплении RVT. Дополнение модели обратимыми реакциями (XVII)–(XIX) образования комплексов RVT с компонентами процесса позволило описать нетривиальный эффект заметного уменьшения скорости расщепления GSH при повышенных концентрациях RVT. Подавляющее большинство исследований по биохимии GSH проводят в условиях, близких к физиологическим в животных организмах, т.е. в буферных растворах, обеспечивающих pH 7.2–7.4. В таких условиях радикалы в реакции GSH с H_2O_2 не образуются [27], и, следовательно, нет расщепления RVT. Возможно,

обнаруженное нами образование радикалов при взаимодействии GSH с H_2O_2 и другими пероксидами, а также реакции GSH с ненасыщенными фенолами имеют место и играют роль в физиологии растений, в которых внутри- и межклеточные жидкости характеризуются более низкими по сравнению с фауной значениями pH, при использовании тиолов в косметике, фармацевтике, приготовлении БАДов и в виноделии.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 20-03-00753 и в рамках государственного задания (проект № 0082-2018-0006, регистрационный № АААА-А18-118020890097-1).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mironczuk-Chodakowska I., Witkowska A.M.* // Adv. Med. Sci. 2018. V. 63. № 3. P. 68.
<https://doi.org/10.1016/j.advms.2017.05.005>
2. *Sporer A.J., Kahl L.J., Price-Whelan A., Dietrich L.E.P.* // Annu. Rev. Biochem. 2017. V. 86. P. 777.
<https://doi.org/10.1146/annurev-biochem-061516-044453>
3. *Hartl J., Kiefer P., Kaczmarczyk A., Mittelviefhaus M., Meyer F., Vonderach T., Hattendorf B., Jenal U., Vorholt J.A.* // Nat. Metab. 2020. V. 2. P. 153.
<https://doi.org/10.1038/s42255-019-0166-0>
4. *Elgawish M.S., Kishikawab N., Kurodab N.* // Analyst. 2015. V. 140. P. 8148.
<https://doi.org/10.1039/c5an01604e>
5. *Chen Y., Han M., Matsumoto A., Wang Y., Thompson D.C., Vasiliou V.* // Adv. Exp. Med. Biol. 2018. V. 1032. P. 37.
https://doi.org/10.1007/978-3-319-98788-0_3
6. *Burtis A.C., Ashwood E.R., Saunders W.B., Tietz N.W.* Fundamentals of Clinical Chemistry, Philadelphia, 4th edn, 1996.
7. *Estrela J.M., Ortega A., Obrador E.* // Crit. Rev. Clin. Lab Sci. 2006. V. 43. № 2. P. 143.
<https://doi.org/10.1080/10408360500523878>
8. *Toyokuni S.* // Front. Pharmacol. 2014. V. 5. № 200. P. 1.
<https://doi.org/10.3389/fphar.2014.00200>
9. *Guo R., Yang G., Feng Z., Zhu Y., Yang P., Song H., Wang W., Huang P., Zhang J.* // Biomater. Sci. 2018. V. 6. № 5. P. 1238.
<https://doi.org/10.1039/c8bm00094h>
10. *Зинатуллина К.М., Касаикина О.Т., Кузьмин В.А., Храмева Н.П.* // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 3. С. 281. [Zinatullina, K.M., Kasaikina, O.T., Kuzmin, V.A., Khrameeva, N.P. // Kinet. Catal. 2019. V. 60. № 3. P. 266.]
<https://doi.org/10.1134/S0023158419030169>

11. Зинатуллина К.М., Касаикина О.Т., Кузьмин В.А., Храмеева Н.П., Шапиро Б.И. // Изв. АН. Сер. хим. 2017. № 7. С. 1300. [Zinatullina K.M., Kasaikina O.T., Kuzmin V.A., Khrameeva N.P., Shapiro B.I. // Russ. Chem. Bull. 2017. V. 66. № 7. P. 1300.] <https://doi.org/10.1134/S0023158417050093>
12. Зинатуллина К.М., Храмеева Н.П., Касаикина О.Т., Кузьмин В.А. // Изв. АН. Сер. хим. 2018. № 4. С. 726. [Zinatullina K.M., Khrameeva N.P., Kasaikina O.T., Kuzmin V.A. // Russ. Chem. Bull. 2018. V. 67. № 4. P. 726.] <https://doi.org/10.1007/s11172-018-2129-0>
13. Зинатуллина К.М., Храмеева Н.П., Касаикина О.Т., Кузьмин В.А., Шапиро Б.И. // Изв. АН. Сер. хим. 2017. № 11. С. 2145. [Zinatullina K.M., Khrameeva N.P., Kasaikina O.T., Kuzmin V.A., Shapiro B.I. // Russ. Chem. Bull. 2017. V. 66. № 11. P. 2145.] <https://doi.org/10.1007/s11172-017-1995-1>
14. Zinatullina K.M., Khrameeva N.P., Kasaikina O.T. // Bulg. Chem. Comm. 2018. V. 50. Special Issue C. P. 25.
15. Зинатуллина К.М., Касаикина О.Т., Кузьмин В.А., Храмеева Н.П., Шапиро Б.И. // Изв. АН. Сер. хим. 2016. № 12. С. 2825. [Zinatullina K.M., Kasaikina O.T., Kuzmin V.A., Khrameeva N.P., Shapiro B.I. // Russ. Chem. Bull. 2016. V. 65. № 12. P. 2825.] <https://doi.org/10.1007/s11172-016-1663-x>
16. Зинатуллина К.М., Касаикина О.Т., Мотякин М.В., Ионова И.С., Дегтярев Е.Н., Храмеева Н.П. // Изв. АН. Сер. хим. 2020. № 10. С. 1865. [Zinatullina K.M., Kasaikina O.T., Motyakin M.V., Ionova I.S., Degtyarev E.N., Khrameeva N.P. Russ. Chem. Bull. 2020. V. 69. № 10. P. 1865.] <https://doi.org/10.1007/s11172-020-2971-8>
17. Posner T. // Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1905. V. 38. № 1. P. 646. <https://doi.org/10.1002/cber.190503801106>
18. Nilsson C., Simpson N., Malkoch M., Johansson M., Malmström E. // J. Polym. Sci. A: Polym. Chem. 2008. V. 46. № 4. P. 1339. <https://doi.org/10.1002/pola.22474>
19. Liu Y., Hou W., Sun H., Cui C., Zhang L., Jiang Y., Wu Y., Wang Y., Li J., Sumerlin B.S., Liu Q., Tan W. // Chem. Sci. 2017. V. 8. P. 6182. <https://doi.org/10.1039/c7sc01447c>
20. Biermann U., Metzger J.O. // Eur. J. Org. Chem. 2018. № 6. P. 730. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201701692>
21. Salehi B., Mishra A.P., Nigam M., Sener B., Kilic M., Sharifi-Rad M., Fokou P.V.T., Martins N., Sharifi-Rad J. // Bio-medicines. 2018. V. 6. № 3. P. 91. <https://doi.org/10.3390/biomedicines6030091>
22. Yu W., Fu Y.C., Wang W. // J. Cell. Biochem. 2012. V. 113. № 3. P. 752. <https://doi.org/10.1002/jcb.23431>
23. Chatgililoglu C., Ferreri C. // Acc. Chem. Res. 2005. V. 38. № 6. P. 441. <https://doi.org/10.1021/ar0400847>
24. Samadi A., Andreu I., Ferreri C., Dellonte S., Chatgililoglu C. // J. Am. Oil Chem. Soc. 2004. V. 81. № 8. P. 753. <https://doi.org/10.1007/s11746-004-0974-8>
25. Ellman G.L. // Arch. Biochem. Biophys. 1959. V. 82. P. 70.
26. Pereira C.D., Minamino N., Takao T. // Anal. Chem. 2015. V. 87. P. 10785. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.5b03431>
27. Зинатуллина К.М., Касаикина О.Т., Кузьмин В.А., Храмеева Н.П., Писаренко Л.М. // Изв. АН. Сер. хим. 2019. № 7. С. 1441. <https://doi.org/10.1007/s11172-019-2574-4>
28. Sirick A.V., Pliss R.E., Rusakov A.I., Pliss E.M. // Oxid. Commun. 2014. V. 37. № 1. P. 37.
29. Denisov E.T., Denisova T.G. Handbook of antioxidants: bond dissociation energies, rate constants, activation energies and enthalpies of reactions. Boca Raton: CRC press. 2000. 289 p.
30. Deutsch J.C., Santhosh-Kumar C.R., Kolhouse J.F. // J. Chromatogr. A. 1999. № 862. P. 161. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(99\)00932-2](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(99)00932-2)
31. Winterbourn C.C., Metodiewa D. // Free Radic Biol Med. 1999. V. 27. P. 322. [https://doi.org/10.1016/S0891-5849\(99\)00051-9](https://doi.org/10.1016/S0891-5849(99)00051-9)
32. Petzolda H., Sadler P.J. // Chem. Commun. 2008. P. 4413. <https://doi.org/10.1039/b8053558h>
33. Singh B., Das R.S., Banerjee R., Mukhopadhyay S. // Inorg. Chim. Acta. 2014. № 418. P. 51. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2014.03.003>
34. Chatgililoglu C., Bowry V.W. // J. Org. Chem. 2018. V. 83. № 16. P. 9178. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.8b01216>
35. Abedinzadeh Z., Gardes-Albert M., Ferradini C. // Can. J. Chem. 1989. V. 67. P. 1247. <https://doi.org/10.1139/v89-190>
36. Berges J., Caillet J., Langlet J., Abedinzadeh Z. // Theor. Claim. Acta. 1993. V. 85. P. 87 99. <https://doi.org/10.1007/BF01374579>
37. Picquart M., Grajcar L., Baron M.H., Abedinzadeh Z. // Biospectroscopy. 1999. V. 5. P. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1520-6343\(1999\)5:6<328::AID-BSPY2>3.0.CO;2-J](https://doi.org/10.1002/(SICI)1520-6343(1999)5:6<328::AID-BSPY2>3.0.CO;2-J)
38. Abedinzadeh Z. // Can. J. Physiol. Pharmacol. 2001. V. 79. P. 166. <https://doi.org/10.1139/cjpp-79-1-166>
39. Hellwege K.-H., Madelung O., Martienssen W. Landolt-Bornstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. Springer-Verlag. 1983. V. 13. 308 p.
40. Chatgililoglu C., Studer A. Encyclopedia of Radicals in Chemistry, Biology and Materials. John Wiley & Sons, 2012. <https://doi.org/10.1002/9781119953678>
41. Ito O., Matsudo M. // J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 101. № 7. P. 1815. <https://doi.org/10.1021/ja00501a031>
42. Ito O., Matsudo M. // J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 101. № 19. P. 5732. <https://doi.org/10.1021/ja00513a045>

Interaction of Glutathione with Resveratrol in the Presence of Hydrogen Peroxide. A Kinetic Model

K. M. Zinatullina^{1,*}, O. T. Kasaikina¹, N. P. Khrameeva², M. I. Indeykina², and A. S. Kononikhin²

¹*Semenov Federal Center of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
4 ul. Kosygina, Moscow, 119991 Russia*

²*Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences, 4 ul. Kosygina, Moscow, 119991 Russia*

**e-mail: karinazinat11@gmail.com*

The kinetics of the interaction of glutathione (GSH) with unsaturated phenol resveratrol (RVT) in the presence of hydrogen peroxide (H_2O_2) in deionized water was studied. GSH contains two carboxyl groups, which dissociate in aqueous media to form acidic solutions. At physiological concentration 0.1–10 mM, the GSH water solution is of pH 3–4 wherein molecules of GSH are associated into dimers. Under these conditions GSH is relatively slowly oxidized by the air oxygen, and the reaction of GSH with H_2O_2 is accompanied by the formation of radicals. The rate of thiyl radical initiation (W_1) is rather low and is a fraction of a percent of the rate of GSH consumption. However, it is enough to initiate a chain thiol-ene reaction between GSH and RVT. Based on the obtained experimental results of the kinetics of the reaction of GSH with H_2O_2 and product composition as well as on literature data on the reactions of GSH with H_2O_2 and thiyl radicals, a kinetic model of the complex interaction of GSH and RVT in presence of H_2O_2 in an aqueous solution at 37°C was proposed. The model includes 19 quasi-elementary reactions with corresponding rate constants, including the formation of the intermediate complexes GSH– H_2O_2 and GSH–GSH, reactions of radical initiation with subsequent reactions resulted in the formation of final products. Computer simulation based on the model developed adequately describes the reaction kinetics in a wide range of reactant concentrations.

Keywords: glutathione, hydrogen peroxide, thiyl radicals, resveratrol, thiol-ene reactions, kinetic model

УДК 541.145:546.831'185-384.2:546.8112

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ И ТЕКСТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ ГИДРОФОСФАТА ЦИРКОНИЯ, ПРОМОТИРОВАННОГО ОЛОВОМ, НА ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ

© 2021 г. М. Kassem^a, *, Н. Harmalani^a

^aAtomic Energy Commission of Syria, Chemistry Department P.O. Box 6091, Damascus, Syria

*e-mail: cscientific@aec.org.sy

Поступила в редакцию 25.06.2020 г.

После доработки 21.09.2020 г.

Принята к публикации 10.11.2020 г.

Приготовлен гидрофосфат циркония, $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\alpha\text{-ZrP}$), и на его основе получены образцы, промотированные оловом. Изучены текстурные и структурные свойства этих образцов и их влияние на каталитическую очистку водных растворов от красителей типа метиловый красный и метиленовый голубой. Кристаллизацию гидрофосфата циркония проводили путем взаимодействия тетрахлорида циркония с фосфорной кислотой в присутствии фтористоводородной кислоты. Олово в образцы $\alpha\text{-ZrP}$ вводили методом пропитки. Структурные и текстурные свойства $\alpha\text{-ZrP}$, модифицированного добавками различных количеств олова, исследованы методами рентгеновской дифрактометрии, энергодисперсионного рентгеновского анализа, Фурье-ИК-спектроскопии, спектроскопии краевого рассеяния и низкотемпературной адсорбции азота. Полученные результаты выявили значительное влияние добавок олова на свойства полученных катализаторов. В частности, было установлено, что добавка олова приводит к уменьшению содержания кристаллического материала и преимущественное формирование плоскостей [002]. Одновременно с этими изменениями наблюдается увеличение удельной поверхности, рост объема пор и уменьшение диаметра пор. Анализ фотокаталитической активности приготовленных образцов в разложении метилового красного и метиленового голубого показал, что с увеличением количества введенного олова степень разрушения красителей заметно возрастает.

Ключевые слова: гидрофосфат циркония, олово, фотокаталитическая активность, красители

DOI: 10.31857/S0453881121020040

С ростом численности населения и промышленного производства повышается содержание органических загрязнителей в водоемах и, тем самым, подвергается риску существование живых организмов. Угроза нависает и над качеством питьевой воды и водой, используемой для орошения [1, 2]. К числу опасных загрязнителей относятся красители, которые с давних времен используются в текстильной и пищевой промышленности, а также для отделки интерьера в жилых помещениях. Природные красители были повсеместно распространены вплоть до первой половины XIX в., но затем их вытеснили синтетические красители, обладающие более широким спектром применения [3–7]. Для очистки воды от синтетических красителей необходимо отходить от привычных и далеко не эффективных методов, таких как осаждение органических загрязнителей или адсорбция на активных углях и других адсорбен-

тах, поскольку их использование влечет за собой новые проблемы (в первую очередь необходимость вывоза образующихся отходов) [8–14].

Фотокатализ представляет собой один из наиболее хорошо разработанных процессов окисления, который привлек большое внимание в качестве способа борьбы с такими органическими загрязнителями, как пестициды и ароматические соединения. В основе процесса лежит образование гидроксильных радикалов, способных быстро окислять различные органические загрязнители. В этом малозатратном процессе в качестве фотокатализаторов используются различные материалы. В частности, оксиды металлов зарекомендовали себя в качестве эффективных фотокатализаторов удаления органических загрязнителей [15–17]. В настоящее время исследователи активно занимаются поиском материалов, которые по своим химическим и физическим свойствам были бы совместимы с химической природой водных растворов, содержащих загрязнители [18–23].

Обозначения: $\alpha\text{-ZrP}$ — гидрофосфат циркония $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

В данной работе сделана попытка исследовать возможность применения фосфата циркония, допированного добавками олова в различных концентрациях, в качестве фотокатализаторов для удаления метилового красного и метиленового голубого из водных растворов. Фосфат циркония относится к группе труднорастворимых солей трехвалентных гидрофосфатов металлов $M^{IV}(HPO_4)_2 \cdot H_2O$, которые с технологической точки зрения подходят для использования в этом процессе, поскольку обладают ничтожной растворимостью, высокой термостабильностью и химической инертностью в кислой и щелочной средах и способностью образовывать связи с органическими молекулами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление образцов

Гидрофосфат циркония $\alpha-Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ (α -ZrP) готовили по опубликованным методикам [24, 25]. Навеску 5.5 г $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ растворяли в 80 мл дистиллированной воды и к раствору при перемешивании добавляли вначале 4 мл HF (40%), а затем при медленном перемешивании 46 мл H_3PO_4 (85%). Полученную смесь нагревали при 80°C в течение 4 ч. Осадок охлаждали, отфильтровывали и промывали деионизованной водой до pH 7. Твердый осадок высушивали 2–3 дня при 60°C.

Для допирования фосфата циркония α -ZrP оловом использовали метод пропитки, в ходе которой навеску с определенной массой суспендировали в растворе хлорида олова(IV) для получения образцов с мольными соотношениями $Sn/Zr = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ и 1. Приготовленную суспензию перемешивали при комнатной температуре в течение 24 ч, фильтровали и промывали несколько раз дистиллированной водой. Твердый осадок высушивали при 50°C в течение 24 ч.

Методы характеристики

На различных этапах исследования для изучения свойств полученных образцов использовали ряд современных физических приборов: рентгеновский дифрактометр (STADI P, "STOE & Cie GmbH", Германия), Фурье-ИК-спектрометр (Thermo Nicolet 6700, США), анализатор поверхности (NOVA 2200, "Quantachrome Corp.", США). УФ-спектрометр (AvaSpec-2028, "Avantes B.V.", Нидерланды) и микроспектрометр комбинационного рассеяния (Jobin Yvon, model Labram-800, "Jobin Yvon Ltd.", Великобритания). Элементный анализ выполняли с помощью энергодисперсионного рентгеновского спектрометра (EDAX TEAMTM).

Для проведения фотокаталитических экспериментов были приготовлены по отдельности водные растворы метиленового голубого и метилового

красного с концентрацией 20 мг/л. Навеску фотокатализатора (200 мг) суспендировали в этих растворах (200 мл) и при непрерывном перемешивании облучали стандартной ультрафиолетовой лампой UV-C (20 Вт/м² с длиной волны 253.7 нм) при комнатной температуре в течение 120 мин.

Для определения степени диссоциации поглощение раствора измеряли с одним и тем же интервалом длиной 20 мин.

Чтобы исключить влияние УФ-излучения на диссоциацию красителя, перед фотокаталитическим процессом проводили холостой опыт, когда раствор, содержащий используемый краситель, облучали УФ-светом в течение 120 мин в отсутствие фотокатализатора. Оказалось, что степень разложения обоих красителей в этих условиях невелика.

Кроме того, чтобы на поверхности катализаторов красители не адсорбировались в ходе фотокаталитической реакции, фотокатализаторы перед УФ-облучением смешивали с красителями при непрерывном перемешивании в темноте в течение 24 ч. Тем самым устанавливалось равновесие между процессами адсорбции и десорбции молекул красителя на поверхности катализаторов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенографический анализ

На рис. 1 можно сравнить дифрактограммы образцов, использованных в настоящей работе. Исходный, недопированный образец α -ZrP представляет собой хорошо кристаллизованный поликристаллический материал. Все пики на дифрактограмме (рис. 1, кривая 1) полностью совпадают с максимумами, указанными в атласе JCPDS (№ 70-561).

Рентгенограммы образцов α -ZrP, допированных Sn, показывают, что положение основных пиков, характерных для исходного немодифицированного образца, после введения олова не изменяется. Однако заметно, что интенсивность отдельных пиков возрастает по мере увеличения концентрации олова. Прежде всего обращает на себя внимание рост интенсивности пика от отражения плоскости [002] при $2\theta = 11.7^\circ$, что указывает на усиление роли плоскостей с такой пространственной ориентацией [26]. Такое усиление можно объяснить изменением заселенности элементарной ячейки, вызванным введением атомов олова и соответствующим изменением плотности атомов на грани [002]. Более того, определенный вклад может вносить ориентировка структуры в кристаллографическом направлении *c*. Во-вторых, на рентгенограммах α -ZrP-образцов, допированных Sn, видно снижение интенсивности остальных пиков, что, возможно, указывает на

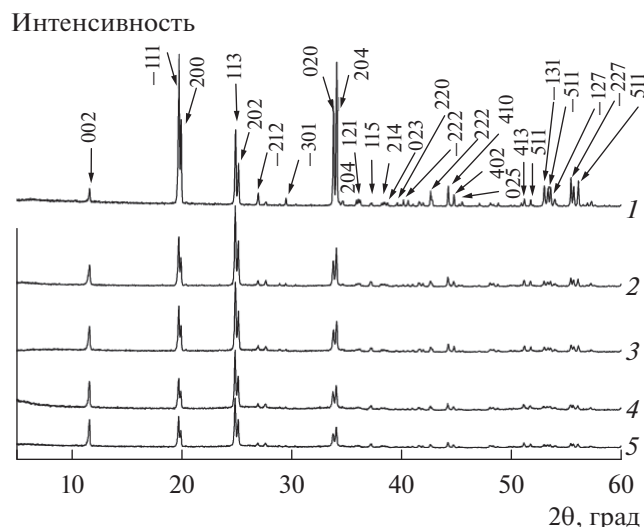


Рис. 1. Рентгенограммы исходного образца α -ZrP (1) и образцов α -ZrP, допированных оловом с молярными отношениями Sn/Zr: 0.25 (2), 0.5 (3), 0.75 (4) и 1 (5).

некоторую потерю кристалличности, вызванную добавкой олова в α -ZrP.

Можно также отметить, что на дифрактограммах допированных образцов не наблюдается появление каких-либо дополнительных максимумов, по которым можно было бы судить об образовании новых фаз, отличных от фазы α -ZrP.

Спектроскопия краевого отражения

Для исследования влияния добавок олова на свойства фосфата циркония была использована спектроскопия краевого рассеяния, которая считается одним из лучших спектральных методов изучения химических связей и структуры твердых тел. Его преимущество состоит в том, что данный метод чувствителен к степени кристалличности материала, к присутствию допантов, примесей и дефектов в сетке атомов. На рис. 2 сопоставлены спектры комбинационного рассеяния исходного образца фосфата циркония со спектрами образцов α -ZrP, допированных оловом. Можно заметить, что спектр недопированного образца (рис. 2, кривая 1) соответствует спектральным характеристикам фосфата циркония, известным из литературы [27]. В спектре присутствуют интенсивные четкие пики при 116, 155, 214, 292, 400, 416, 430, 536, 590, 960 и 983 см^{-1} , которые указывают на хорошую кристалличность этого материала. При осмотре спектров образцов, допированных оловом (рис. 2, кривые 2–5), видно, что, хотя положения всех спектральных максимумов не изменяется, но их интенсивность постепенно снижается по мере увеличения содержания модифицирующей добавки. Это может быть связано со снижением

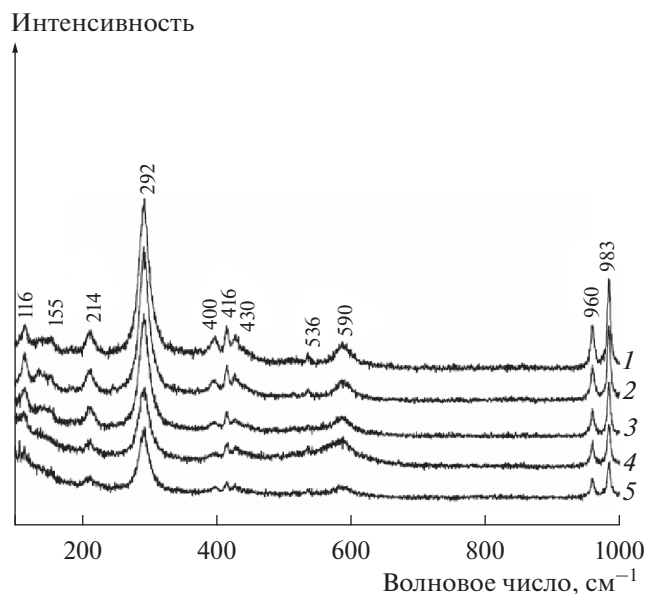


Рис. 2. Спектры краевого рассеяния исходного образца α -ZrP (1) и образцов α -ZrP, допированных оловом с молярными отношениями Sn/Zr: 0.25 (2), 0.5 (3), 0.75 (4) и 1 (5).

ем кристалличности, а может быть, и с разрывом отдельных связей. Таким образом, наблюдается хорошее согласие данных рентгенографического анализа и спектров комбинационного рассеяния.

Фурье-ИК-спектроскопия

Чтобы лучше оценить влияние олова на молекулярную структуру и химические свойства кристаллического фосфата, были сняты Фурье-ИК-спектры в диапазоне 400–4000 см^{-1} . Образцы были сформованы в виде таблеток с KBr, которые содержали по 0.001 г каждого образца. Все спектры были сняты с разрешением 2 см^{-1} при комнатной температуре.

Результаты анализа методом Фурье-ИК-спектроскопии подтвердили, что синтез образцов α -ZrP проведен успешно [28–30]. Все пики в спектрах относятся к максимумам, известным для индивидуальной фазы α -ZrP, и пики посторонних соединений в спектрах не отмечены. Как показано на рис. 3, добавка олова в образец α -ZrP не привела к изменению спектральной картины. Наблюдался лишь небольшой рост интенсивности пиков при 534 и 599 см^{-1} , которые вызваны колебаниями связи Zr–O–P. Возможно, это связано с увеличением числа связей металл–O–P в образцах в результате появления связей Sn–O–P, близких по частотам колебаний со связями Zr–O–P. Нельзя исключить также, что усиление интенсивности пиков можно связать с преимущественным формированием граней [002], что оказывает влияние

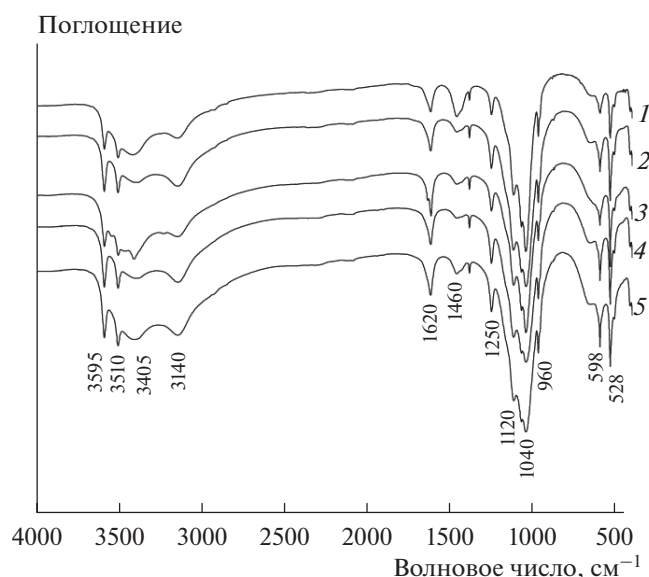


Рис. 3. Фурье-ИК-спектры исходного образца α -ZrP (1) и образцов α -ZrP, допированных оловом с мольными отношениями Sn/Zr: 0.25 (2), 0.5 (3), 0.75 (4) и 1 (5).

на глубину поглощения излучения и на коэффициент пропускания в выбранных условиях. В целом, спектральные данные соответствуют результатам рентгенографического анализа, рассмотренным выше.

Измерение адсорбции–десорбции азота

Для более полного понимания влияния добавок олова к фосфату циркония было необходимо определить текстурные свойства, такие как размер удельной поверхности, объема и диаметра пор. С этой целью были проведены измерения низкотемпературной адсорбции азота и расчет площади поверхности по методу БЭТ. Соответствующие данные, приведенные в табл. 1, указывают на то, что введение олова значительно влияет на текстуру. Видно, что с увеличением мольного отношения Sn/Zr растут удельная поверхность и общий

объем пор, тогда как диаметр пор сужается. Увеличение удельной поверхности с ростом мольного отношения Sn/Zr можно объяснить снижением кристалличности образцов α -ZrP, которое в соответствии с рентгенографическими данными сопровождается внедрением атомов Sn в кристаллическую структуру α -ZrP.

Фотокаталитическая активность

Эффективность фотокаталитического действия оценивали по степени разложения метилового красного и метиленового голубого в водных растворах под действием ультрафиолетового облучения в присутствии немодифицированного образца α -ZrP и образцов, допированных оловом. Степени разложения красителей ($X\%$) определяли по формуле:

$$X = ((C_0 - C)/C_0) \times 100\%,$$

где C_0 и C — концентрации красителя в исходном растворе и после завершения фотокаталитического эксперимента. На рис. 4 и 5 показаны зависимости степени разложения красителей от продолжительности облучения раствора с метиловым красным и метиленовым голубым. Ошибку определения можно оценить в 5–10%. Видно, что фотокаталитическая активность чистого фосфата циркония очень мала (рис. 4, кривая 1 и рис. 5, кривая 1) и после завершения облучения через 120 мин не превышает 10%.

В присутствии α -ZrP, допированных оловом (Sn/Zr = 0.25–1), степень фоторазложения метилового красного резко возрастает (рис. 4, кривые 2–5). Так, например, после облучения в течение 20 мин активность катализатора достигает уровня 75–90%. В то же время разрушение метиленового голубого не превышало 40%, даже если облучение продолжалось в течение 1 ч. При повышении концентрации модификатора в образце α -ZrP до значений Sn/Zr = 0.5–1 степень разложения красителя увеличивается после 2-ч облучения до 80–90%.

Таблица 1. Текстурные характеристики образцов α -ZrP, допированных оловом $0 < \text{Sn/Zr} < 1$

Sn/Zr (моль/моль)	EDX-анализ				Площадь поверхности (м²/г)	Общий объем пор (мл/г)	Диаметр пор (нм)
	O	P	Zr	Sn			
	(%)						
0	46.05	25.1	28.55	—	3.7	0.0041	4.44
0.25	40.12	24.99	26.47	8.43	18.3	0.014	3.04
0.50	31.45	22.09	24.8	21.66	30.6	0.021	2.70
0.75	30.39	20.97	25.52	22.12	40.6	0.026	2.53
1	25.12	16.48	26.03	32.37	47.8	0.028	2.25

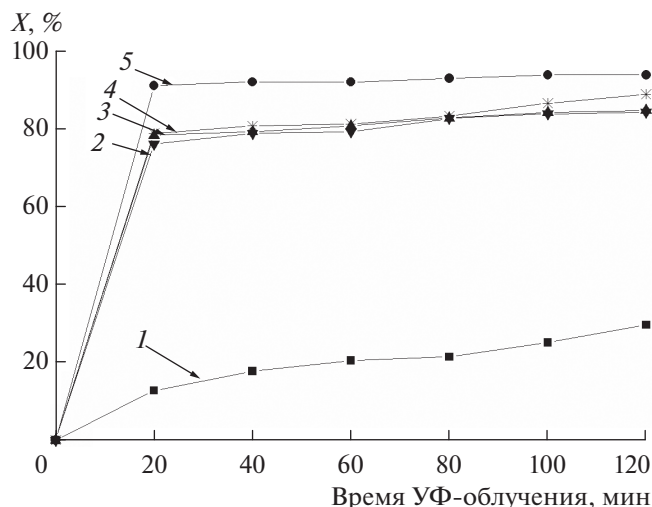


Рис. 4. Фотокаталитическое разложение красителя метилового красного в присутствии исходного образца α -ZrP (1) и образцов α -ZrP, допированных оловом с мольными отношениями Sn/Zr: 0.25 (2), 0.5 (3), 0.75 (4) и 1 (5).

Объяснить рост скорости разрушения красителя можно рядом причин, в частности, увеличением размера удельной поверхности, которое способствует усилению взаимодействия между красителем и фотокатализатором. Кроме того, в результате допирования может сузиться ширина запрещенной зоны и за счет этого может возрасти поглощение света, которое благоприятствует формированию кислородных вакансий — ловушек электронов. Это, в свою очередь, снизит скорость рекомбинации электронов и дырок и приведет к росту фотокаталитической активности.

Что касается различной устойчивости метилового красного и метиленового голубого, проявленной в одинаковых условиях облучения, то ее можно отнести к разной природе химических связей и атомов в структуре этих красителей, что отражается на особенностях контакта красителей с поверхностью фотокатализаторов.

ВЫВОДЫ

Проведен синтез α -модификации фосфата циркония, и методом пропитки приготовлены образцы фосфата циркония с различным мольным отношением Sn/Zr. Установлено, что количество олова, добавленного к фосфату циркония влияет на кристалличность полученных образцов и способствует преимущественному формированию плоскостей, ориентированных в направлении [002], что подтверждается рентгенографическими данными и согласуется с результатами, полученными с помощью Фурье-ИК-спектроскопии и Раман-спектроскопии краевого рассеяния.

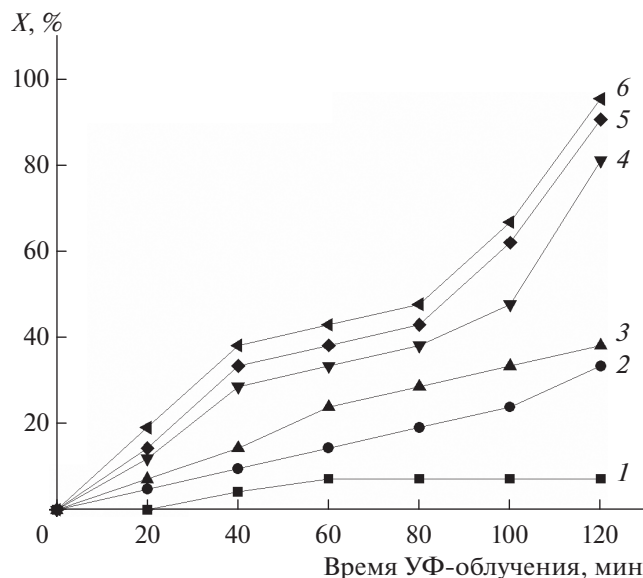


Рис. 5. Фотокаталитическое разложение красителя метиленового голубого в присутствии исходного образца α -ZrP (1) и образцов α -ZrP, допированных оловом с мольными отношениями Sn/Zr: 0.25 (2), 0.5 (3), 0.75 (4) и 1 (5).

Добавки олова отражаются и на текстурных свойствах α -фосфата циркония. Такие текстурные характеристики, как размер удельной поверхности, объем пор и диаметр пор вносят определенный вклад в повышение фотокаталитической активности в разложении метилового красного и метиленового голубого.

При увеличении количества модифицирующей добавки олова скорость разложения метилового красного возрастает быстрее, чем у метиленового голубого. Эта разница особенно заметна при облучении в течение первого часа, но уже через 2 ч в присутствии фотокатализаторов с одним и тем же отношением Sn/Zr степень разложения обоих красителей выравнивается.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят за помощь в работе профессора И. Отмана — руководителя Комиссии по атомной энергии и д-ра А.В. Аллафа — директора химического отдела. Авторы признательны также сотрудникам отдела А. Телло, А. Альзеиру и М. Нидаль Алькафри за участие в спектроскопических измерениях.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lu W.Q., Xie S.H., Zhou W.S., Zhang S.H., Liu A.L. // Open Environmental Sciences. 2008. V. 2. P. 1.
2. Jacob J. // Int. J. Biosci. Biochem. Bioinform. 2013. V. 3. P. 657.
3. Yadav A.K., Jain C.K., Malik D.S. // J. Sustain. Environ. Res. 2014. V. 3. P. 95.
4. Saini R.D. // Int. J. Chem. Eng. Res. 2017. V. 9. P. 121.
5. Reddy S.S., Kotaiah B., Reddy N.S.P. // Bull. Chem. Soc. Ethiop. 2008. V. 22. P. 369.
6. Devyani R., Padhi B.S. // Int. J. Environ. Sci. 2012. V. 3. P. 940.
7. Lodhi R.S., Lal N. // Int. Res. J. Eng. Technol. 2017. V. 4. P. 121.
8. Karpinska J., Kotowska U. // Water. 2019. V. 11. P. 1.
9. Lakshmi S.S., Rajesh E.S., Kumar R.P. // Int. J. Civil. Eng. Technol. 2018. V. 9. P. 452.
10. Kaleta J., Kida M., Koszelnik P., Papciak D., Puskarczyk A., Tchórzewska-Cieślak B. // Arch. Environ. Prot. 2017. V. 43. P. 32.
11. Goyal B., Sharma R., Mehta P. // Curr. Res. Pharm. Sci. 2015. V. 5. P. 1.
12. Ali I., Asim M., Khan T.A. // J. Environ. Manage. 2012. V. 113. P. 170.
13. Исаев А.Б., Магомедова Г.А., Закаргаева Н.А., Адамдзиева Н.К. // Кинетика и катализ. 2011. Т. 52. С. 204.
14. Никазар М., Голиванд К., Маханпур К. // Кинетика и катализ. 2007. Т. 48. С. 230.
15. Kassem M. // Кинетика и катализ. 2016. Т. 57. С. 29.
16. Воронцов А.В., Козлов Д.В., Смирнотис П.Г., Пармон В.Н. // Кинетика и катализ. 2005. Т. 46. С. 203.
17. Воронцов А.В., Козлова Е.А., Бесов А.С., Козлов Д.В., Киселев С.А., Сафатов А.С. // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51. С. 829.
18. Stanković H., Krstić A., Rubežić M., Vasić M., Randelović M., Zarubica A. // Advanced Technologies. 2019. V. 8. P. 82.
19. Shivaraju H.P., Chandrashekar C.K. // Int. J. Res. Chem. Environ. 2012. V. 2. P. 26.
20. Khalilova H.K., Hasanova S.A., Aliyev F.G. // J. Environ. Prot. 2018. V. 9. P. 691.
21. Manohari J., Bindu G.H., Jyothi K.D., Kumar Y.V. // J. Chem. Chem. Sci. 2018. V. 8. P. 642.
22. Benhebal H., Wolfs C., Kadi S., Tilkin R.G., Allouche B., Belabid R., Collard V., Felten A., Louette P., Lambert S.D., Mahy J.G. // Inorganics. 2019. V. 7. P. 77.
23. Barhon Z., Belhaj M., Albizane A., Azzi M., Saffaj N., Bennazha J., Younssi S.A. // Fresenius Environ. Bull. 2009. V. 18. P. 2323.
24. Rapôso C.M.O., Eonb J.G. // Mater. Res. 2002. V. 5. P. 421.
25. Bruque S., Aranda M.A.G., Losilla E.R., Olivera-Pastor P., Maireles-Torres P. // Inorg. Chem. 1995. V. 34. P. 893.
26. Wong M., Ishige R., White K.L., Li P., Kim D., Krishnamoorti R., Gunther R., Higuchi T., Jinnai H., Takahara A., Nishimura R., Hung-Jue Sue // Nature Commun. 2014. V. 5. P. 1.
27. Slade R.C.T., Knowles J.A., Jones D.J., Rozjere J. // Solid State Ionics. 1997. V. 96. P. 9.
28. Zhou Y., Noshadi I., Ding H., Liu J., Parnas R.S., Clearfield A., Xiao M., Meng Y., Sun L. // Catalysts. 2018. V. 8. P. 17.
29. Shakshooki S.K., Arafat E.A., Etwire E., Bejey A.M. // Acad. J. Chem. 2017. V. 2. P. 16.
30. Jiang Q., Liu M., Ma H., Wang T., Kuai Y. // Optic. Mater. 2016. V. 62. P. 447.

Effects of Structural And Textural Aspects on the Photocatalytic Performance of Zirconium Hydrogen Phosphate Doped with Tin Metal

M. Kassem¹, * and H. Harmalani¹

¹Atomic Energy Commission of Syria, Chemistry Department, P.O. Box 6091, Damascus, Syria

*e-mail: cscientific@aec.org.sy

The preparation of zirconium hydrogen phosphate, α -Zr(HPO₄)₂ · H₂O (α -ZrP), and its tin doped derivatives were described. The structural and textural properties of the prepared materials were examined and their effect on catalytic performance in the removal of dyes such as methyl red and methylene blue from the aqueous solutions was revealed. The crystalline zirconium hydrogen phosphate was prepared by the interaction between zirconium tetrachloride and phosphoric acid in the presence of fluoric acid. The α -ZrP samples doped with tin were obtained by the impregnation method. X-ray diffraction, energy-dispersive X-ray spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, Raman spectroscopy and nitrogen adsorption analysis were applied to explore the structural and textural properties of α -ZrP modified by the addition of various amounts of tin. The obtained results indicated a significant effect of the tin amount on these properties. As a result of tin addition, a gradual decrease in the crystallinity of the samples was observed with the appearance of preferred orientation for the [002] planes. These changes coincided with an increase in the surface area and the total pore volume as well as a decrease in pore diameter. Investigation of the photocatalytic activity of the studied materials in the degradation methyl red and methylene blue indicated a significant increase in the degradation extent of the dyes with increasing amount of tin.

Keywords: zirconium hydrogen phosphate, tin, photocatalytic performance, dyes

УДК 541.128:549.67:547.562

ВЫСОКАЯ КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ЦЕОЛИТА НА ОСНОВЕ ЛЕТУЧЕЙ ЗОЛЫ И МОРСКОЙ ВОДЫ ДЛЯ АЛКИЛИРОВАНИЯ ФЕНОЛА

© 2021 г. S. Gjyli^{a, *}, A. Korpa^{b, **}

^aDepartment of Industrial Chemistry, Faculty of Natural Sciences, University of Tirana, Tirana, Albania

^bDepartment of Chemistry, Faculty of Natural Sciences, University of Tirana, Tirana, Albania

*e-mail: vanagjyli@yahoo.com

**e-mail: arjan.korpa@fshn.edu.al

Поступила в редакцию 06.05.2020 г.

После доработки 11.08.2020 г.

Принята к публикации 19.09.2020 г.

В качестве катализаторов и материалов с высоким уровнем катионообмена используют цеолиты, поскольку они имеют подходящую структуру, однородный размер пор и высокую емкость катионного обмена. В данной работе цеолиты типа X, синтезированные из летучей золы, исследовали в качестве субстратов для получения катализаторов с улучшенными характеристиками. Чтобы определить возможности применения синтезированных продуктов в катализе полученные цеолиты (с разными значениями площади поверхности по БЭТ) были испытаны как основные катализаторы газофазного алкилирования фенола диэтилкарбонатом в качестве инновационного алкилирующего агента. Результаты показали, что синтезированные цеолиты очень селективны в О-этилировании фенола даже при повышенной температуре. Цеолиты, синтезированные из летучей золы, проявили высокую каталитическую активность. Это экологически безопасные, рентабельные и эффективные катализаторы, пригодные для промышленного применения.

Ключевые слова: летучая зола, цеолит, параметры синтеза, тип цеолита, алкилирование фенола, катализ

DOI: 10.31857/S0453881121020039

Летучая зола (ЛЗ) — побочный продукт сжигания угля на тепловых электростанциях, оказывает негативное воздействие на окружающую среду, экосистему и здоровье человека [1–5]. Поэтому большие усилия прилагаются для интенсификации утилизации ЛЗ и уменьшения ее негативного воздействия [6, 7]. Сходство химического состава ЛЗ и сырья, используемого для синтеза цеолитов, а также обилие в ней аморфной алюмосиликатной фазы стимулировали исследования цеолитов на основе ЛЗ [8, 9].

Цеолиты могут быть использованы для реакций, катализируемых основаниями, поскольку в них присутствуют щелочные и щелочноземельные элементы внутри структурных полостей [10].

Мы протестировали цеолиты, чтобы оценить их каталитическую эффективность в реакции функционализации фенольных соединений спиртами [11] и органическими карбонатами [12–15]. Наиболее изученным органическим карбонатом явля-

ется самый легкий член ряда линейных карбонатов — диметилкарбонат (ДМК) [16]. Два цеолита были испытаны в качестве основных катализаторов газофазного алкилирования фенола с использованием диэтилкарбоната (ДЭК) в качестве инновационного алкилирующего агента. Еще один синтетический образец, характеризующийся большим количеством аморфного материала (геополимера) и меньшим содержанием кристаллических фаз, также был протестирован для понимания роли структуры цеолита в каталитической реакции. Он был выбран для изучения реакционной способности диэтилкарбоната как инновационного и более экологичного этилирующего агента для фенола по сравнению с традиционно используемыми алкилйодидом, бромэтаном и диэтилсульфатом.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез цеолитов из летучей золы

Летучая зола (тип класса F) была предоставлена компанией “Bau Mineral GmbH Co.” (Германия). Гидроксид натрия (чистота >97.0%, безвод-

Обозначения: ДМК — диметилкарбонат, ДЭК — диэтилкарбонат, ЛЗ — летучая зола, XRF — метод рентгеновской флуоресценции.

ные гранулы) и соляная кислота (37% HCl, “ос. ч.”) приобретены у “Sigma-Aldrich”.

Образцы цеолитов синтезировали из кремнеземистой летучей золы путем сплавления и гидротермальной обработки. ЛЗ добавляли к 20 мас. % HCl при соотношении 15 мл кислоты/1 г ЛЗ [17]. Смесь перемешивали при 300 об/мин при 80°C в течение 2 ч. Затем твердое вещество отфильтровывали и многократно промывали неионизированной водой до достижения нейтрального значения pH, после чего его сушили в течение ночи при 90°C в печи. ЛЗ, предварительно обработанную HCl, смешивали с гранулами безводного гидроксида натрия при массовом соотношении NaOH/ЛЗ = 1.25. Смесь ЛЗ с гидроксидом натрия измельчали в шаровой мельнице в течение 20 мин для получения мелкодисперсного однородно измельченного материала. Далее смесь сплавливали при 550°C в течение 1 ч в печи, как описано ранее [18]. Продукт охлаждали, измельчали и растворяли либо в дистиллированной воде, либо в морской (в зависимости от эксперимента) при соотношении твердое вещество/объем жидкости = 1 : 5 (г/мл). Затем проводили кристаллизацию в статических условиях при 60°C в течение 1–72 ч. Полученные твердые вещества отделяли фильтрованием и промывали неионизированной водой до достижения значения pH раствора 10–11. Влажное твердое вещество высушивали в течение ночи при 105°C, затем прокаливали при 550°C в течение 5 ч и использовали, как описано ранее. Таким образом были получены 3 образца: ZA72D – 72-ч кристаллизация и дистиллированная вода, ZA72S – 72-ч кристаллизация и морская вода, ZA24D – 24-ч кристаллизация и дистиллированная вода.

Методы характеристики

Химические характеристики основных химических компонентов и микроэлементов ЛЗ были получены с помощью рентгеновской флуоресценции (XRF) на спектрометре PANalytical AXIOS (“Malvern PANalytical”, Нидерланды). Порошковые рентгенограммы катализаторов и материалов регистрировали с помощью Ni-фильтрованного излучения CuK_α ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$) на вертикальном дифрактометре Philips X’ Pert (“Philips”, Нидерланды), оборудованном анализатором амплитуды импульса и вторичным изогнутым монохроматором на кристаллах графита. Анализ фаз, присутствующих на дифрактограммах, выполняли с использованием закона Брэгга для расчета величин d кристаллов и сравнения их с данными, приведенными в литературе и собранными в базе данных ICDD (Международный центр дифракционных данных). Площадь поверхности катализаторов по БЭТ определяли методом абсорбции–десорбции N_2 при температуре жидкого N_2 на приборе Sorpty 1750 (“Fison Instruments Ltd.”, Великобри-

тания). Обычно для измерения использовали 0.2 г образца. Перед адсорбцией N_2 образец дегазировали при 150°C. Сырье и синтетические цеолиты также анализировали при помощи сканирующего электронного микроскопа Zeiss Supra 40VP (“Carl Zeiss”, Германия), оснащенного энергодисперсионным спектрометром (EDS). Использовали также Фурье-ИК-спектрометр Bruker Alpha (“Bruker Optics”, Германия) в диапазоне 400–4000 cm^{-1} .

Каталитические испытания

Тесты каталитического алкилирования выполняли путем испарения жидкой смеси ДЭК–фенол с заданным мольным отношением ДЭК к ароматическому веществу. Поток жидкости составлял 0.0077 мл/мин в токе N_2 (скорость 28 мл/мин). Жидкую смесь подавали с помощью шприцевого насоса KD Scientific Legacy Syringe-infusion Pump (“KD Scientific”, США). Обычный состав подаваемого газа был следующим (мол. д.): DEC – 0.044, фенол – 0.011 и азот – 0.945. Общее давление соответствовало атмосферному. Поток газа/пара подавали в трубчатый стеклянный реактор (длиной 450 мм, с внутренним диаметром 19 мм), содержащий 1 cm^3 катализатора, равный 0.638, 0.616 и 0.628 г соответственно для ZA72D, ZA72S и ZA24D в виде частиц размером 250–595 мкм. Материалы испытывали в диапазоне температур реакции от 300 до 400°C. Время контакта составляло 1 с. Каждый тест проводили с загрузкой свежего катализатора. Частицы катализатора получали прессованием прокаленного порошка в таблетку, которую затем измельчали и просеивали через сита для получения частиц желаемого размера. Во время каталитических экспериментов поток на выходе реактора конденсировали в 25 мл 2-пропанола (степень чистоты для ВЭЖХ) в течение ~50 мин. Продукты, сконденсированные в 2-пропаноле, анализировали на газовом хроматографе. К раствору добавляли 20 мкл октана в качестве внешнего стандарта. Количественный анализ проводили на газовом хроматографе Thermo Focus GC (“Thermo Finnigan”, Италия), оснащенный неполярной капиллярной колонкой (25 м $\times$ 320 $\times$ 1.05 мкм) Agilent HP-5 (5% фенил–95% метилсилоксан). Температуру инжектора (280°C) поддерживали в режиме разделения (30 : 1), газом-носителем служил азот (1.2 мл/мин в колонке). Объем аликвоты раствора, вводимой для каждого анализа, составлял 0.5 мкл. Температуру печи поддерживали при 50°C в течение 2 мин, а затем ее линейно повышали со скоростью 20°C/мин до 280°C, после чего не меняли в течение 5 мин. Структуру продуктов определяли методом ГХ–МС и, по возможности, путем сравнения с коммерческими образцами. ГХ–масс-спектрометр (электронная ионизация, 70 эВ) представлял собой газовый хроматограф Agilent 6890 (“Agilent”, США), соединенный с

Таблица 1. Химический состав исходной и обработанной кислотой ЛЗ (по данным РФА)

Образец	Химический состав (мас. %)									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	TiO ₂	SO ₃	MgO	Na ₂ O	P ₂ O ₅
Исходная ЛЗ	50.96	27.45	7.02	4.22	3.34	1.74	1.52	1.28	0.92	0.77
ЛЗ после обработки HCl	61.7	24.2	5.5	1.1	3.2	1.9	0.2	0.8	0.7	0.2

масс-спектрометром 5973, оснащенным колонкой (30 м × 250 × 1.05 мкм) HP-5 с фазой 5% фенил–95% метилсилоксан. Газом-носителем служил гелий (1.0 мл/мин). Температуру инжектора (250°C) поддерживали в режиме разделения (50 : 1), начальная температура составляла 50°C (2 мин), скорость линейного нагрева – 20°C/мин, конечная температура – 280°C (5 мин). Коммерчески доступные соединения калибровали в подходящем диапазоне концентраций с использованием октана в качестве внешнего стандарта.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

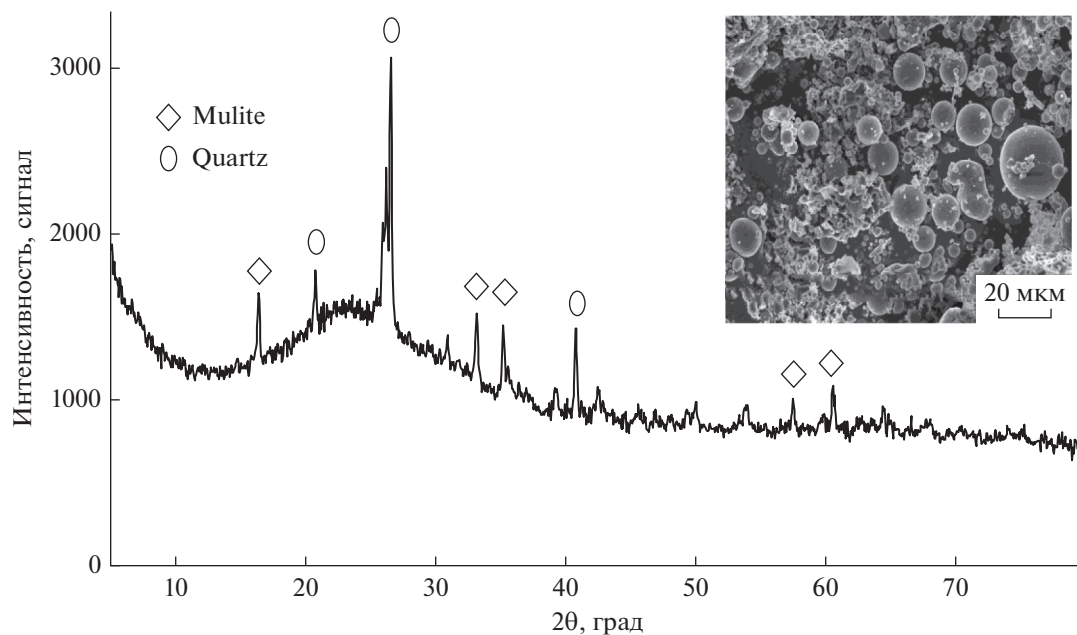
Химический состав ЛЗ и цеолитов определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа. Суммарное содержание основных оксидов показало, что испытуемый материал представляет собой ЛЗ F-класса (алюмосиликат) в соответствии с ASTM C618-08 (2008) [19]. При этом для получения цеолита высокой чистоты исходную ЛЗ подвергали предварительной обработке, состоявшей в кислотной промывке для удаления примесей и повышения содержания Si- и Al-композиций [20]. В табл. 1 приведены результаты рентгенофлуоресцентно-

го анализа исходной и обработанной HCl летучей золы.

Таблица 1 показывает, что большая часть примесей (Fe₂O₃, CaO и др.) при содержании в ЛЗ до 8% может быть удалена обработкой 20%-ной соляной кислотой и содержание SiO₂ + Al₂O₃ соответственно увеличивается до 86%.

На рис. 1 приведены рентгенограмма и СЭМ-снимок исходного материала, полученный с помощью сканирующей электронной микроскопии. На СЭМ-изображении видна типичная морфология ЛЗ, характеризующаяся сферическими частицами, тогда как профиль рентгенограммы подтверждает присутствие аморфного материала. Основными кристаллическими фазами являются кварц и муллит.

Присутствие цеолита X-типа после синтеза ясно видно на рис. 2. Это подтверждает, что алюмосиликаты, образовавшиеся после предварительного сплавления с NaOH, быстро растворялись как в дистиллированной, так и в морской воде с образованием цеолита во время гидротермального процесса. На рис. 2 показана рентгенограмма образца ZA72D, полученного при следующих усло-

**Рис. 1.** Рентгенограмма и СЭМ-снимок (вставка) летучей золы.

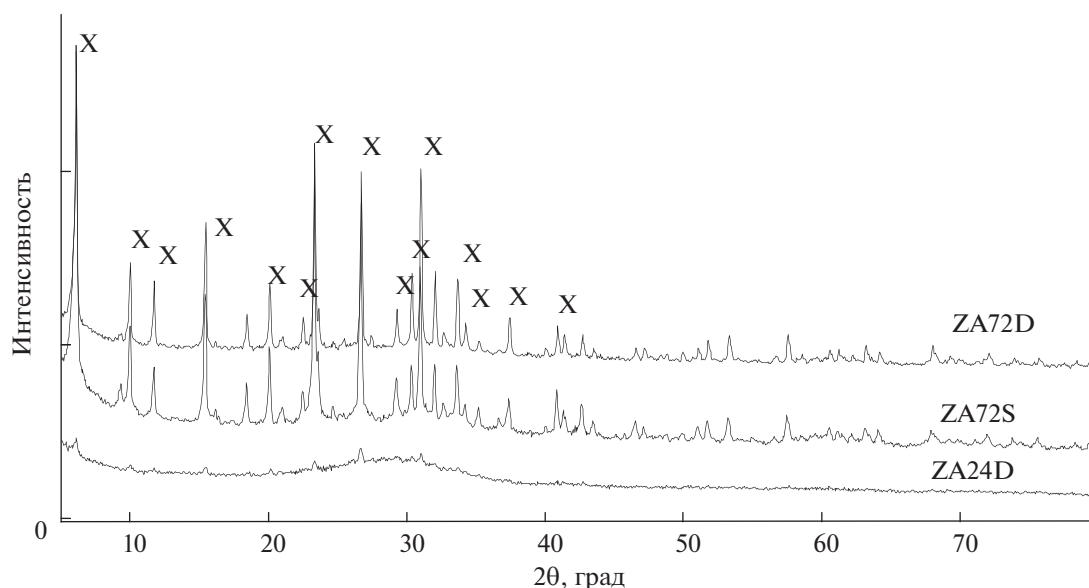


Рис. 2. Рентгенограммы синтезированных цеолитов из ЛЗ, предварительно обработанной кислотой ($\text{NaOH}/\text{ЛЗ} = 1.25$, температура кристаллизации 60°C). ZA72D – 72-ч кристаллизация и дистиллированная вода, ZA72S – 72-ч кристаллизация и морская вода, ZA24D – 24-ч кристаллизация и дистиллированная вода. X – цеолит X.

виях эксперимента: предварительно обработанная HCl ЛЗ с последующим предварительным сплавлением при 550°C в течение 1 ч ($\text{NaOH}/\text{ЛЗ} = 1.25$), температура кристаллизации – 60°C , время кристаллизации – 72 ч, раствор в дистиллированной воде.

Морскую воду оценили на предмет ее пригодности для синтеза цеолита вместо дистиллированной воды с использованием ЛЗ в качестве сырья; цеолиты синтезировали щелочным сплавлением. В экспериментах морская вода обладала pH 7.75. Результаты анализа ее состава приведены в табл. 2.

Образец ZA72S (рис. 2) успешно синтезировали из сплавленной ЛЗ с использованием морской воды в качестве среды для кристаллизации. ZA72S был получен в тех же экспериментальных условиях, что и образец ZA72D, но с использованием морской воды вместо дистиллированной. Эти два образца показали очень похожие результаты. Использование морской воды улучшает син-

тез цеолита, и его действие проявляется при более низкой температуре инкубации. При этом полученный цеолит X имеет меньшую чистоту и меньшую удельную поверхность, но более высокую каталитическую активность, чем при кристаллизации в дистиллированной воде.

Образец цеолита X ZA24D готовили в тех же экспериментальных условиях, что и образец ZA72D, но время кристаллизации составляло 24 ч, тогда как образец ZA72D был получен после 72-ч кристаллизации.

Рентгенограммы ZA72D и ZA72S обнаружили хорошо окристаллизованный цеолит X-типа, а рентгенограмма ZA24D в основном указывает на наличие аморфных алюмосиликатов, хотя слабые пики цеолита X также присутствуют (рис. 2).

Химический состав цеолитов типа X (ZA72D, ZA72S и ZA24D) приведен в табл. 3. В них преобладают SiO_2 и Al_2O_3 , а оксиды металлов (Na_2O , Fe_2O_3 и CaO) присутствуют в меньшем количестве, тогда как другие металлы в виде оксидов K_2O , TiO_2 , сульфата и MgO – лишь в следовых количествах. Согласно литературным данным [21], синтезу этих цеолитов благоприятствовало соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.7$ в исходной ЛЗ (табл. 1).

В химическом составе цеолитов обнаружены минимальные различия. Результаты показывают, что элементный состав синтетических цеолитов не представляет серьезной угрозы для окружающей среды и человека.

Типичная октаэдрическая морфология цеолита X-типа видна на СЭМ-изображениях (рис. 3).

Таблица 2. Средние концентрации различных элементов в морской воде, использовавшейся в экспериментах

Элементы	Средние концентрации (мг/л)
Соленость	37
Na	9533
Mg	1318
Ca	411
K	369
Sr	7.52

Наконец, результаты метода ВЕТ показали, что время инкубации и тип используемой воды также влияют на удельную поверхность синтетических продуктов. Значения удельной поверхности (БЭТ), определенные для синтетических образцов ZA72D и ZA72S, составили 412 и 362 м²/г соответственно, тогда как образец ZA24D характеризовался площадью 74 м²/г.

Для дальнейшего подтверждения присутствия цеолита типа X были сняты ИК-спектры синтезированных цеолитов до и после обработки их ацетатом аммония. Приведенные на рис. 4 ИК-спектры обнаружили присутствие цеолита типа X в образцах ZA72S и ZA72D по наличию двух наиболее интенсивных полос при 860–1230 и 420–500 см⁻¹ [22]. Основная полоса при 960 см⁻¹ асимметрична из-за наложения полосы при 1065 см⁻¹. Полученные данные согласуются с данными для цеолита X. Кроме того, наблюдаются три полосы при 746, 669 и 690 см⁻¹, также приписываемые цеолиту типа X. Симметричные, умеренно интенсивные полосы поглощения при 561 и 447 см⁻¹, согласно [22], подтверждают наличие цеолита X. Напротив, интенсивность полосы в ИК-спектре образца ZA24D мала, что указывает на нуклеацию вторичной аморфной фазы, когда начинается рост кристаллов цеолита. ИК-спектры синтезированных цеолитов после обработки их ацетатом аммония полностью подтвердили наличие аморфной фазы.

Выход всех образцов находится в диапазоне 60–75% при чистоте до 90%.

Три образца синтетических цеолитов были испытаны в качестве гетерогенного основного катализатора для газофазного алкилирования фенола диэтилкарбонатом (ДЭК). Для алкилирования обычно нужны небольшие функциональные группы, чтобы уменьшить стерические затруднения и избежать кинетических ограничений. Со-

Таблица 3. Химический состав цеолитов X (по данным рентгенофлуоресцентного анализа)

Химический состав (мас. %)	Цеолиты X		
	ZA72D	ZA72S	ZA24D
SiO ₂	45.8	45.2	50.6
Al ₂ O ₃	27.0	25.4	24.3
Fe ₂ O ₃	6.1	5.7	4.9
CaO	1.3	2.1	1.7
K ₂ O	1.4	1.3	1.7
TiO ₂	1.9	1.5	1.3
SO ₃	<0.1	<0.1	<0.1
MgO	0.9	3.5	3
Na ₂ O	15.2	13.9	11.7
P ₂ O ₅	<0.1	<0.05	<0.05
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (мас. отношение)	1.7	1.8	2.1
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (мол. отношение)	2.9	3.0	3.5
Площадь поверхности (м ² /г)	412	362	74

общалось, что алкилирование в основных или нейтральных условиях более эффективно, селективно и протекает в более мягких условиях по сравнению с алкилированием кислотного типа. Твердые основания, такие как цеолиты с обмененными катионами щелочных или щелочноземельных металлов, являются хорошими катализаторами, в частности, для изомеризации соединений, содержащих основной азот или основной кислород, поскольку основные центры не взаимодействуют с основной группой реагирующей молекулы.

Мы решили исследовать реакционную способность диэтилкарбоната как инновационного и более экологичного алкилирующего агента для фе-

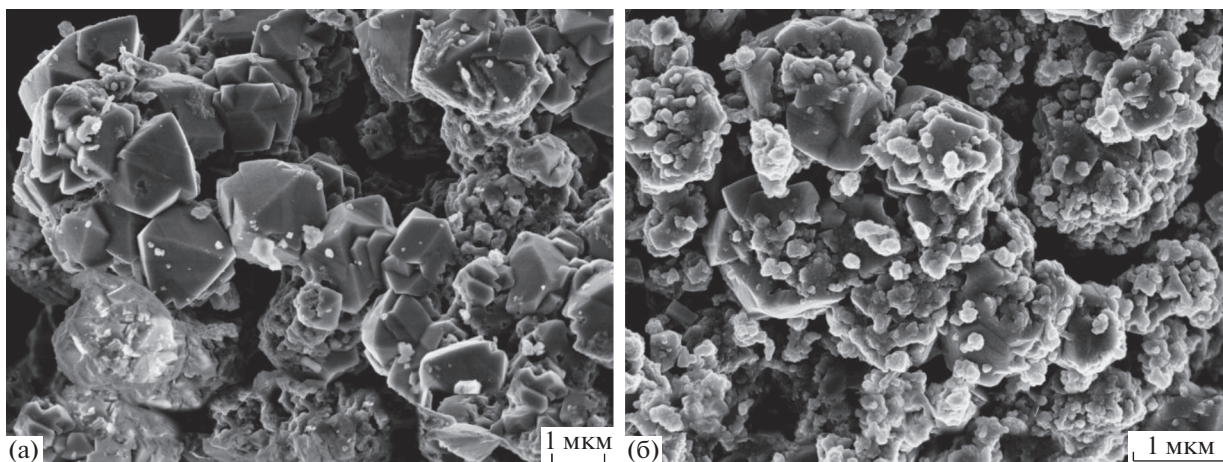


Рис. 3. а, б – СЭМ-снимки цеолита X в различных положениях.

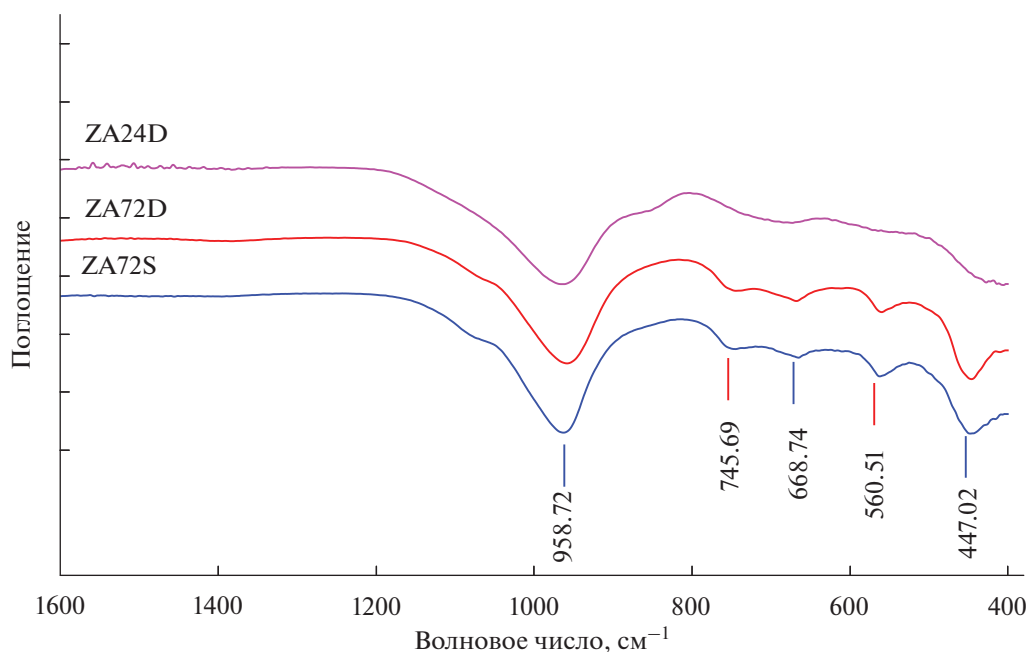


Рис. 4. Фурье-ИК-спектры синтезированных цеолитов.

нола по сравнению с традиционно используемыми алкилийодидом, бромэтаном и диэтилсульфатом в присутствии основного катализатора. Отметим, что эта реакция изучена в литературе хуже, чем метилирование различных субстратов с использованием диметилкарбоната.

Важно подчеркнуть, что использование карбонатов в качестве алкилирующих агентов приводит к необратимой реакции из-за образования нестабильного алкоксикарбонатного аниона, который быстро разлагается до CO_2 и спирта (метанола и этанола в случае ДМК и ДЭК соответственно), сдвигая реакцию в сторону получения продуктов и способствуя повышению их выходов [23, 24].

Более того, эта реакция имеет высокую специфическую селективность [25]. В случае фенола и фенольных соединений реакция очень специфична для О-алкилирования с образованием анизол (фенилметилового эфира) в присутствии основного катализатора [26–28]. Основной ожидаемый продукт — фенол (этилфениловый эфир), является важным промежуточным продуктом в синтезе фармацевтических препаратов и ароматизаторов, а также в качестве бустера октанового числа для бензина [29]. С другой стороны, С-алкилированные соединения, такие как моноэтилфенолы, применяются в производстве фенольных смол и лаков (в частности, 2-этилфенол используется в качестве предшественника инден-кумароновых смол и для получения некоторых фармацевтических препаратов [30]). Рентгеноструктурный анализ указал на отсутствие изменений в кристаллической

структуре материалов и в интенсивности рефлексов во всех катализаторах после прокаливания при 550°C и таблетирования для проведения каталитических испытаний. Кроме того, их кристаллическая структура и физико-химические свойства остались неизменными и после каталитических реакций.

Синтетические образцы ZA72S и ZA72D показали очень похожие результаты. Интересно, что при низкой температуре 300°C наблюдается почти 100%-ная конверсия фенола с ожидаемой высокой селективностью по фенололу. Мы обнаружили, что в этих условиях оба катализатора были активны в течение более 5 ч, показав лишь небольшую дезактивацию. При этом выход фенола снизился до 90% при 400°C .

Однако при повышении температуры выросло количество полиалкилированных соединений, а конверсия фенола неожиданно снизилась. В принципе, это может быть связано с особенностями реакционной способности фенола: при высоких температурах он разлагается до фенола с образованием реакционноспособных этокси-групп. Эти этокси-группы активнее в алкилировании, чем более доступное *орто*-положение фенольного кольца (схема 1). Действительно, фенол адсорбируется на оксидах и основных гетерогенных системах в виде фенолята, следуя ортогональному способу адсорбции, предложенному Танабе [31]. Из этого следует, что реакция должна быть завершена, как показано на схеме 1.

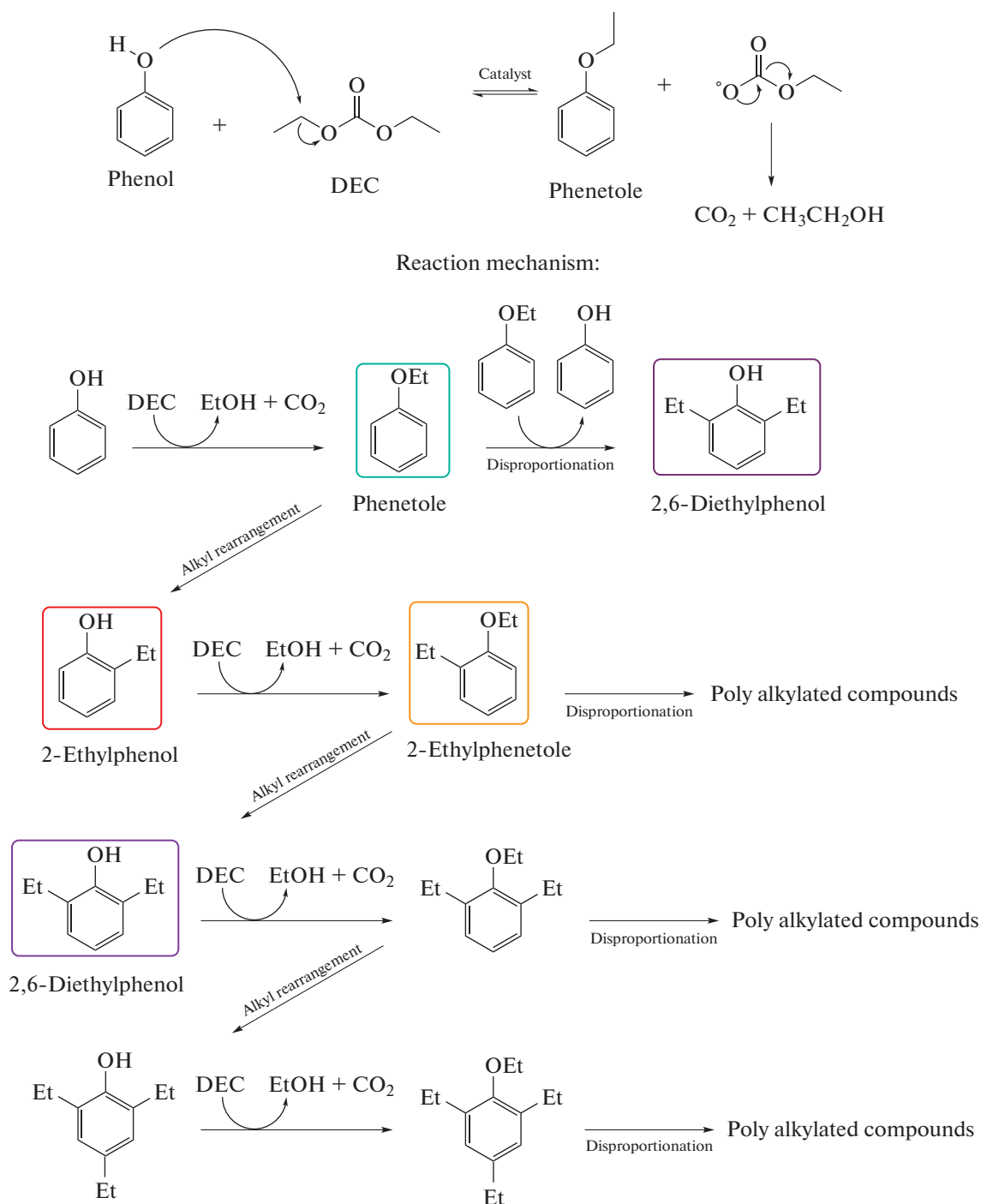


Схема 1. Реакция алкилирования фенола диэтилкарбонатом (ДЭК).

Чтобы понять роль структуры цеолита в реакции, образец ZA24D, характеризующийся большим количеством аморфного материала, также использовали для каталитических испытаний. Полученные результаты показали совершенно иное влияние температуры на реакцию. Оказалось, что аморфный образец дает более низкую конверсию фенола, которая возрастает с повышением темпе-

ратуры реакции. Вероятно, это связано с меньшей площадью поверхности и кристалличностью этого образца по сравнению с лучше окристаллизованными образцами ZA72D и ZA72S.

В то же время было обнаружено сильное снижение конверсии фенола в течение продолжительного времени реакции из-за осаждения более

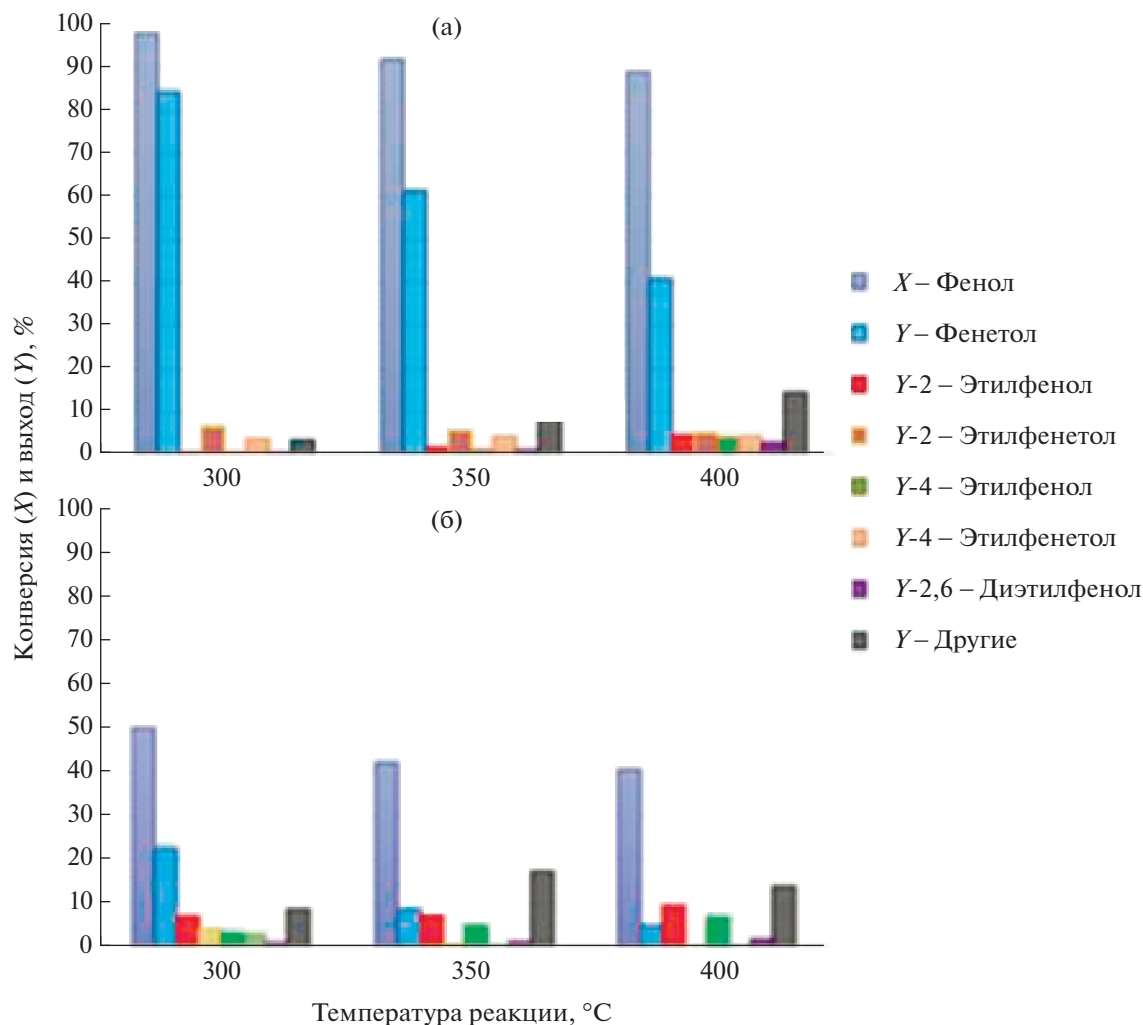


Рис. 5. Результаты каталитических тестов при различных температурах реакции синтетического цеолита ZA72S (а) и коммерческого образца NaY (б). Условия реакции: мольное отношение ДЭК/фенол = 4, время контакта – 1 с.

тяжелых побочных продуктов на активных центрах, что происходит уже при 300°C.

Результаты каталитических тестов с кристаллическими образцами ZA72S и коммерческим NaY при 300°C представлены на рис. 5а и 5б соответственно. Промышленный цеолит FAU в Na-форме с большой площадью поверхности (NaY, 660 м²/г) использовали в качестве эталонного катализатора. Следует отметить, что с коммерческим NaY конверсия фенола и выход фенетола были намного ниже, чем с образцами, синтезированными из ЛЗ. Действительно, NaY показал самую низкую селективность по фенетолу также при относительно низкой температуре (300°C). Для получения дополнительных данных кислотность и основность поверхности образцов были охарактеризованы методом NH₃- и CO₂-температурно-программируемой дисперсии (ТПД). В ZA72S и

ZA72D найдена близкая концентрация основных центров (~300 мкмоль CO₂/г), что в 4 раза больше, чем в коммерческом NaY. Напротив, концентрация кислотных центров в образцах уменьшается в ряду NaY > ZA72D > ZA72S, но сила этих центров близка ($T_{\text{макс десорбции}}$ равна ~220°C).

Разложение фенетола и алкильная перегруппировка в ароматическом кольце облегчаются как большим количеством кислотных центров, так и более низкой основностью этого коммерческого цеолита NaY по сравнению с синтетическими цеолитами ZA72D и ZA72S.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Летучую золу кремнеземного типа (побочный продукт сжигания угля на тепловых электростанциях) использовали для синтеза цеолитов. Полу-

ченные цеолиты протестировали в газофазном алкилировании фенола с использованием диэтилкарбоната (ДЭК) в качестве инновационного алкилирующего агента. Оказалось, что степень превращения фенола достигает 95% при более чем 85%-ной селективности по фенолу. Каталитическая активность цеолитов, синтезированных из ЛЗ, оказалась очень высокой. Принимая во внимание низкий мольный избыток алкилирующего агента по сравнению с фенолом (4 : 1), относительно мягкие условия реакции (300°C, атмосферное давление) и стабильность катализаторов, представленные здесь результаты ясно показывают применимость нашего инновационного синтетического цеолита в качестве гетерогенного основного катализатора. Этот метод обеспечивает высокие выходы, он экономичный и экологически чистый, что делает синтетические цеолиты очень эффективной каталитической альтернативой обычным коммерческим катализаторам, используемым в промышленности.

БЛАГОДАРНОСТИ

Мы благодарны и ценим сотрудничество с компанией "BauMineral GmbH" за сбор летучей золы для этого исследования. Мы хотели бы выразить сердечную благодарность профессору д-ру Фабрицио Кавани, д-ру Клаудиа Бельвисо и д-ру Томмазо Табанелли за их поддержку, советы и обучение нас различным методам определения характеристик цеолитов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Стипендиальной программы Erasmus Mundus SUNBEAM (грант № SUNB1500545).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Belviso C.* // Prog. Energy Combust. Sci. 2018. V. 65. P. 109.
2. *Korpa A., Xhaxhiu K., Mele A., Spahiu E., Halimi E.* // J. Int. Environ. Appl. Sci. 2012. V. 7. № 5. P. 847.
3. *Korpa A., Xhaxhiu K., Mele A., Trettin R.* // Albanian Journal of Natural and Technical Sciences. 2012. V. 33. № 2. P. 79.
4. *Korpa A., Kota T., Spahiu E., Trettin R.* // Zašt. Mater. 2013. V. 54. P. 334.
5. *Korpa A., Seiti B., Xhaxhiu K., Mele A., Trettin R.* // Zašt. Mater. 2014. V. 55. P. 251.
6. *Behin J., Bukhari S.S., Kazemian H., Rohani S.* // Fuel. 2016. V. 171. P. 195.
7. *Hosseini Asl S.M., Ghadi A., Sharifzadeh Baei M., Javadian H., Maghsudi M., Kazemian H.* // Fuel. 2018. V. 217. P. 320.
8. *Belviso C., Agostinelli E., Belviso S., Cavalcante F., Pascucci S., Peddis D., Varvaro G., Fiore S.* // Micropor. Mesopor. Mater. 2015. V. 202. P. 208.
9. *Querol X., Moreno N., Umaña J.C., Alastuey A., Hernandez E., Lopez-Soler A., Plana F.* // Int. J. Coal Geology. 2002. V. 50. P. 413.
10. *Ruen-ngam D., Rungsuk D., Apiratikul R., Pavasant P.* // J. Air Waste Manag. Assoc. 2009. V. 59. P. 1140.
11. *Corma A., Fornés V., Martín-Aranda R.M., García H., Primo J.* // Appl. Catal. 1990. V. 59. P. 237.
12. *Davis R.J.* // J. Catal. 2003. V. 216. P. 396.
13. *Ziosi P., Tabanelli T., Cavani F., Righi P., Fornasari G., Cocchi S.* // Catal. Sci. Technol. 2014. V. 4. P. 4386.
14. *Boeva R.S., Markov K.M., Kotov S.V.* // React. Kinet. Catal. Lett. 1980. V. 13. P. 323.
15. *Gelbard G.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2005. V. 44. P. 8468.
16. *Hara Y., Endou K.* // Appl. Catal. A. 2003. V. 239. P. 181.
17. *Tundo P., Musolino M., Aricò F.* // Green Chem. 2018. V. 20. P. 28.
18. *Hathaway P.E., Davis M.E.* // J. Catal. 1989. V. 119. № 2. P. 497.
19. ASTM C618-08, 2008. Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete. ASTM International, Retrieved 09-18.
20. *Panitchakarn P., Laosiripojana N., Viriya-Umpikul N., Pavasant P.* // J. Air Waste Manag. Assoc. 2014. V. 64. P. 586.
21. *Tanaka H., Fujii A.* // Adv. Powder Technol. 2009. V. 20. P. 473.
22. *Flanigen E.M.* // Pure Appl. Chem. 1980. V. 52. P. 2191.
23. *Tundo P., Rossi L., Loris A.* // J. Org. Chem. 2005. V. 70. № 6. P. 2219.
24. *Delledonne D., Rivetti F., Romano U.* // J. Organomet. Chem. 1995. V. 488. P. C15.
25. *Tundo P., Selva M.* // Acc. Chem. Res. 2002. V. 35. P. 706.
26. *Shieh W.-C., Dell S., Repic O.* // Org. Lett. 2001. V. 3. P. 4279.
27. *Ouk S., Thiébaud S., Borredon E., Le Gars P.* // Green Chem. 2002. V. 4. P. 431.
28. *Shen Z.L., Jiang X.Z., Mo W.M., Hu B.X., Sun N.* // Green Chem. 2005. V. 7. P. 97.
29. *Rajabi F., Saidi M.R.* // Synth. Commun. 2004. V. 34. P. 4179.
30. *Fiege H., Voges H.-W., Hamamoto T.* Phenol Derivatives, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Weinheim: Wiley-VCH, 2012.
31. *Tanabe K.* // Stud. Surf. Sci. Catal. 1985. V. 20. P. 1.

High Catalytic Activity of A Seawater Fly Ash Based Zeolite for Phenol Alkylation

S. Gjyli^{1,*} and A. Korpa^{2,**}

¹ *Department of Industrial Chemistry, Faculty of Natural Sciences, University of Tirana, Tirana, Albania*

² *Department of Chemistry, Faculty of Natural Sciences, University of Tirana, Tirana, Albania*

**e-mail: vanagjyli@yahoo.com*

***e-mail: arjan.korpa@fshn.edu.al*

Zeolites have been used as catalysts and high cation-exchange materials because of their suitable structure, uniform pore size and high cation-exchange capacity. In this paper, type X zeolites synthesized from fly ash were employed as substrates for developing catalysts with improved performance. With the aim to determine potential application of synthetic products in catalysis, zeolites (with different values of BET surface area) were tested in the gas-phase as basic catalysts for phenol alkylation using diethyl carbonate as innovative alkylating agents. The results indicate that the newly-formed zeolites are very selective for the O-ethylation of phenol also at higher temperature. The catalytic activity of the zeolites synthesized from fly ash gives high yields, is clean, cost effective, environmentally friendly which make the fly ash-based zeolites efficient catalysts and alternatives for industrial applications.

Keywords: fly ash, zeolites, synthesis parameters, zeolite type, phenol alkylation, catalysis

УДК 541.128:546.881.2-31:547.5623

ПОВЫШЕННАЯ АКТИВНОСТЬ НОВОГО КАТАЛИЗАТОРА V_2O_5 /HZSM-5 В ГИДРОКСИЛИРОВАНИИ БЕНЗОЛА

© 2021 г. С. Li^a, G. Li^a, *, P. Dong^a, **, H. Li^a, W. Meng^a, D. Zhang^a

^aCollege of Petrochemical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou, 730050 P.R. China

*e-mail: lgxwyf@163.com

**e-mail: dongpeng06190318@126.com

Поступила в редакцию 04.05.2020 г.

После доработки 17.09.2020 г.

Принята к публикации 05.10.2020 г.

Приготовлен новый катализатор V_2O_5 /HZSM-5, охарактеризованный методами рентгеновской дифракции, инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье, сканирующей электронной микроскопии, трансмиссионной электронной микроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, картирования, спектрометрии индуктивно связанной плазмы, физической десорбции азота и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии с целью выяснения взаимосвязи структуры и активности. Найдено, что в оптимальных условиях реакции конверсия бензола составляла 73.5%, селективность по фенолу превышала 99.0%, а также существенно улучшалась стабильность катализатора.

Ключевые слова: гидроксילирование бензола, фенол, иерархический HZSM-5, V_2O_5 /HZSM-5

DOI: 10.31857/S0453881121020076

Фенол является важным сырьем для основного органического синтеза. Он широко используется в волокнах, пластмассах, фармацевтических препаратах, пестицидах, красителях, парфюмерии, покрытиях и при переработке [1, 2]. В настоящее время более 90% фенола в мире производится окислением кумола. Однако у этой промышленной технологии есть несколько ограничений, включая длительный технологический процесс, жесткие условия реакции, низкое атомное использование и образование эквимольного количества ацетона в качестве побочного продукта [3]. Следовательно, разработка экологически безопасного синтеза фенола представляет значительную ценность для промышленного применения и решения фундаментальных проблем. Оптимальным методом синтеза фенола является окисление бензола, что очень привлекательно, но сложно осуществимо. Проблема заключается в отсутствии катализаторов для эффективного гидроксילирования и подходящих окислителей.

В последние годы в качестве окислителей использовали N_2O [4, 5] и O_2 [6, 7] в газофазных реакциях, а в жидкофазных реакциях — H_2O_2 [8, 9]. Однако широкое использование N_2O и O_2 в газофазных реакциях было ограничено из-за низкой скорости превращения, высокой температуры реакции и быстрой дезактивации катализатора. Единственным же побочным продуктом окисления

бензола до фенола с помощью H_2O_2 является вода, которая не загрязняет окружающую среду, и процесс протекает в мягких условиях [8, 10]. Таким образом, этот процесс был признан наиболее многообещающим для замены кумольного процесса. Кроме того, необходимо подчеркнуть, что выбор катализатора имеет решающее значение, поскольку он определяет не только выход фенола, но и экономическую выгоду всего процесса (например, доступность окислителя и сложность очистки продукта). Хорошо известно, что катализаторы, используемые в реакции гидроксילирования бензола в фенол, в основном представляют собой нанесенные катализаторы, такие как Fe/HZSM-5 [4, 5, 11, 12], Cu/Beta [13], Cu/AlPO-11 [14], V/g- C_3N_4 [2, 6, 15], V/SBA-15 [7], V/TiO₂ [16] и V/NC-600 [8]. В последние годы исследования катализаторов на основе ванадия были особенно популярны, поскольку селективность таких катализаторов могла достигать более 90%. Активный компонент должен быть сильно диспергирован на носителе с высокой удельной площадью поверхности (на таком как HZSM-5), чтобы в полной мере использовать ванадийсодержащие активные центры.

Катализаторы на основе цеолита HZSM-5 имеют высокую удельную поверхность и кислотность, что способствует увеличению выхода фенола [4, 11]. Однако диффузия реагентов и продуктов серьез-

но затруднена из-за микропористой структуры HZSM-5, в результате чего потенциальная каталитическая активность цеолита не может быть эффективно использована, а конверсия и селективность значительно снижаются [12]. Поэтому для преодоления этих недостатков была использована иерархическая система пор [17]. Однако для получения катализаторов на основе ванадия ключевым фактором является метод их синтеза.

В данной работе была приготовлена серия катализаторов на основе ванадия. Структура катализаторов была охарактеризована с помощью методов рентгеновской дифракции (XRD), инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (FT-IR), сканирующей электронной микроскопии (SEM), трансмиссионной электронной микроскопии (TEM), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS), картирования, спектрометрии индуктивно связанной плазмы (ICP), физической адсорбции–десорбции N_2 и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS). Активность и стабильность катализатора проверяли в реакции гидроксирования бензола.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Химические реагенты

Бензол приобретен у “Yantai Shuangshuang Chemical Co., Ltd.”, ацетонитрил – у “Sinopharm Chemical Reagent Co., Ltd.” Пероксид водорода и лимонная кислота куплены в “Tianjin Damao Chemical Reagent Factory”. Иерархический цеолит HZSM-5 ($SiO_2/Al_2O_3 = 80$) приобретен у “Zoran Environmental Technology Co., Ltd.” Все реагенты использовали без дополнительной очистки.

Приготовление катализатора

Катализатор $V_2O_5/HZSM-5$ готовили методом гидротермального синтеза. Сначала V_2O_5 диспергировали в деионизированной воде (60 мл). Некоторое количество цеолита HZSM-5 добавляли к этой суспензии при непрерывном перемешивании. Затем смесь переносили в автоклав из нержавеющей стали (емкостью 100 мл) и после перемешивания в течение 20 мин заполняли его деионизированной водой примерно до 70% вместимости. Автоклав герметизировали и выдерживали при $170^\circ C$ в течение 20 ч. После охлаждения автоклава до комнатной температуры продукт отделяли центрифугированием, трижды промывали деионизированной водой, сушили при $80^\circ C$ в течение 4 ч и прокаливали при $550^\circ C$ в течение 6 ч. Продукты обозначали как $X\%V_2O_5/HZSM-5$ (X показывает содержание ванадия).

Характеристики катализатора

Рентгенограммы катализатора снимали на рентгеновском дифрактометре D/MAX-2400 (“Rigaku”, Япония), излучение CuK_α ($\lambda = 154.2 \text{ \AA}$), рабочее напряжение 40 кВ, ток 50 мА, диапазон сканирования образца $2\theta = 5^\circ\sim 60^\circ$, скорость сканирования $10^\circ/\text{мин}$.

Фурье-ИК-спектрометр Nicolet Nexus 6700 (“Thermo Fisher Scientific”, США) использовали для измерения инфракрасного спектра. Предварительно катализатор измельчали и смешивали с соответствующим количеством спектрально чистого KBr, а затем проводили тестирование таблеток. Разрешение устройства составляло 4 см^{-1} , а диапазон сканирования – $380\sim 4000 \text{ см}^{-1}$.

Морфологию и структуру катализатора определяли с помощью сканирующего электронного микроскопа Thermo Scientific FEI-Apreo (“Thermo Fisher Scientific”). Образец катализатора анализировали после ультразвукового диспергирования в растворе этанола в течение нескольких минут.

ТЕМ-изображения катализатора получали на просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения серии FEI-Talos F200X/S (“Thermo Fisher Scientific”).

Спектрометр с индуктивно связанной плазмой (“Thermo Fisher Scientific”) использовали для определения фактического содержания металла в катализаторе. Образец (0.005 г) растворяли в 4 мл царской водки, отбирали 1 мл раствора и для тестирования разбавляли в 10 раз после полного разложения.

Удельную площадь поверхности и распределение пор по размерам измеряли на приборе Quantachrome, Autosorb-iQ (“Quantachrome Instruments”, США) в экспериментах по определению физической адсорбции–десорбции азота при $-196^\circ C$. Перед измерениями катализатор обязательно дегазировали в вакууме при $300^\circ C$ в течение 10 ч.

Рентгеновский фотоэлектронный спектрометр PHI-5702 (“ULVAC-PHI Inc.”, США) использовали для анализа валентного состояния элементов в образце. Источником возбуждающего излучения служила мишень из алюминия, мощность 250 Вт, напряжение 14 кВ.

Реакция гидроксирования бензола

Гидроксирование бензола проводили в 100-мл трехгорлой колбе, в которую последовательно добавляли ацетонитрил (15 мл), бензол (4 мл), катализатор (0.2 г) и лимонную кислоту (0.075 г). Затем по каплям добавляли 30% H_2O_2 (12.5 мл) при нагревании до $70^\circ C$ на водяной бане, снабженной механической мешалкой. Продолжительность реакции составляла 3 ч. Полученный продукт остужали и центрифугировали. Небольшую аликвоту

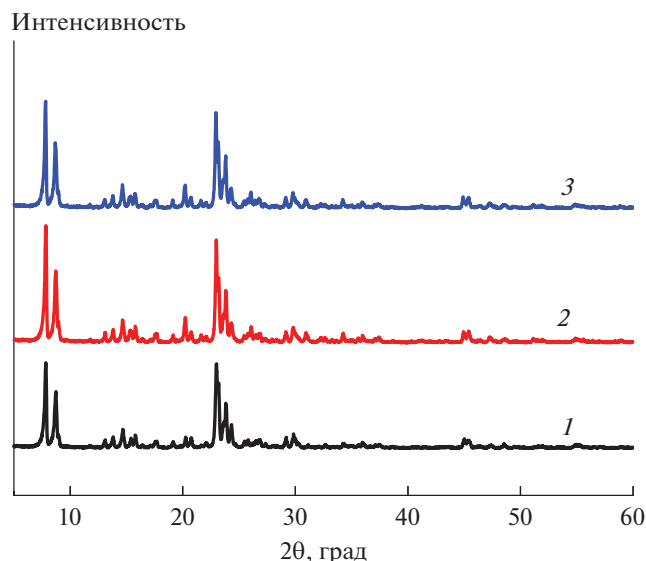


Рис. 1. Рентгенограммы катализаторов: 1 – HZSM-5, 2 – 6%V₂O₅/HZSM-5 (до реакции), 3 – 6%V₂O₅/HZSM-5 (после реакции).

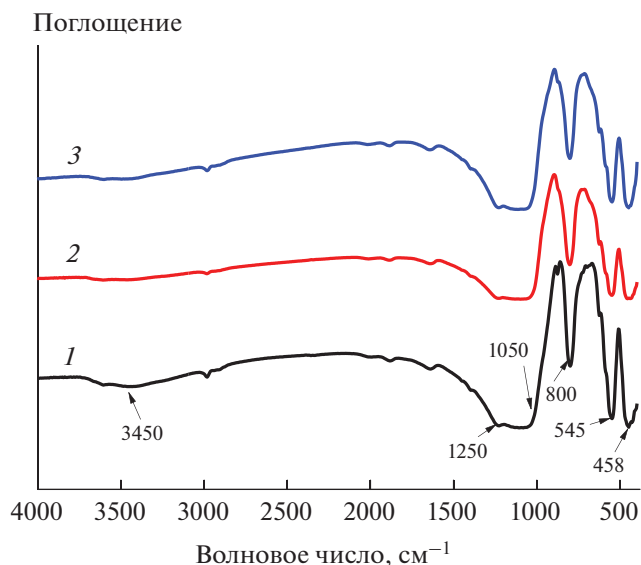


Рис. 2. Фурье-ИК-спектры катализаторов: 1 – HZSM-5, 2 – 6%V₂O₅/HZSM-5 (до реакции), 3 – 6%V₂O₅/HZSM-5 (после реакции).

супернатанта анализировали на газовом хроматографе GC-7890II (“Agilent Technologies Inc.”, США) в токе азота высокой чистоты в качестве газа-носителя на капиллярной колонке SE-30 (50 м × 0.53 мм × 1 мкм) в режиме ПИД. Температуру поддерживали на уровне 60°C в течение 3 мин, повышали до 200°C со скоростью 15°C/мин и поддерживали на уровне 200°C в течение 1 мин. Температуру шприца и детектора устанавливали величиной 240°C. Объем инъекции микрошприца составлял 0.2 мкл. Для расчета конверсии бензола и селективности фенола использовали метод нормализации площадей.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристики катализатора

Рентгеновские дифрактограммы HZSM-5 и катализатора 6% V₂O₅/HZSM-5 до и после реакции показаны на рис. 1. В спектрах всех образцов видны пять отчетливых дифракционных пиков при значениях 2θ , равных 7.84°, 8.74°, 22.92°, 23.86° и 24.39°, что соответствует стандартным положениям пиков HZSM-5 и указывает на то, что кристаллическая структура образцов не изменяется после реакции [3, 9]. Характерные дифракционные пики оксида ванадия не обнаружены на дифрактограмме катализатора V₂O₅/HZSM-5, что позволяет предположить, что большая часть оксида ванадия равномерно диспергирована на поверхности HZSM-5.

Фурье-ИК-спектры катализаторов HZSM-5 и 6%V₂O₅/HZSM-5 до и после реакции показаны на

рис. 2. Характерная инфракрасная спектральная область колебаний каркаса находится в диапазоне 400–1600 см⁻¹ для всех образцов. Пики ИК-поглощения для молекулярного сита HZSM-5 наблюдали вблизи 458, 545, 800, 1050 и 1250 см⁻¹ [18], причем пик поглощения при 458 см⁻¹ был отнесен к деформационному колебанию связи Si–O [19]. Пик поглощения около 545 см⁻¹ характерен для сдвоенного кольца. Пик поглощения вблизи 800 см⁻¹ обусловлен симметричным валентным колебанием связи Si–O–Si. Полоса поглощения при 1050–1250 см⁻¹ является внешним или внутренним антисимметричным пиком валентных колебаний [20]. В инфракрасном спектре катализаторов отсутствуют пики поглощения, принадлежащие оксиду ванадия, что указывает на то, что оксид ванадия не входит в каркас катализатора. В то же время интенсивность валентного колебания OH-групп при 3450 см⁻¹ для катализатора 6%V₂O₅/HZSM-5 уменьшилась вследствие введения ванадия.

SEM- и TEM-изображения иерархического HZSM-5 и катализатора 6%V₂O₅/HZSM-5 показаны на рис. 3. Очевидно, что частицы иерархического цеолита HZSM-5 имеют форму лепестка с относительно шероховатой поверхностью. Отметим, что морфологии катализатора 6%V₂O₅/HZSM-5 и иерархического HZSM-5 очень похожи. Это свидетельствует о том, что введение оксида ванадия не приводит к нарушению морфологии цеолита при гидротермальном синтезе катализатора. Оксид ванадия не виден на внешней поверхности катализатора, что может быть связано с низким

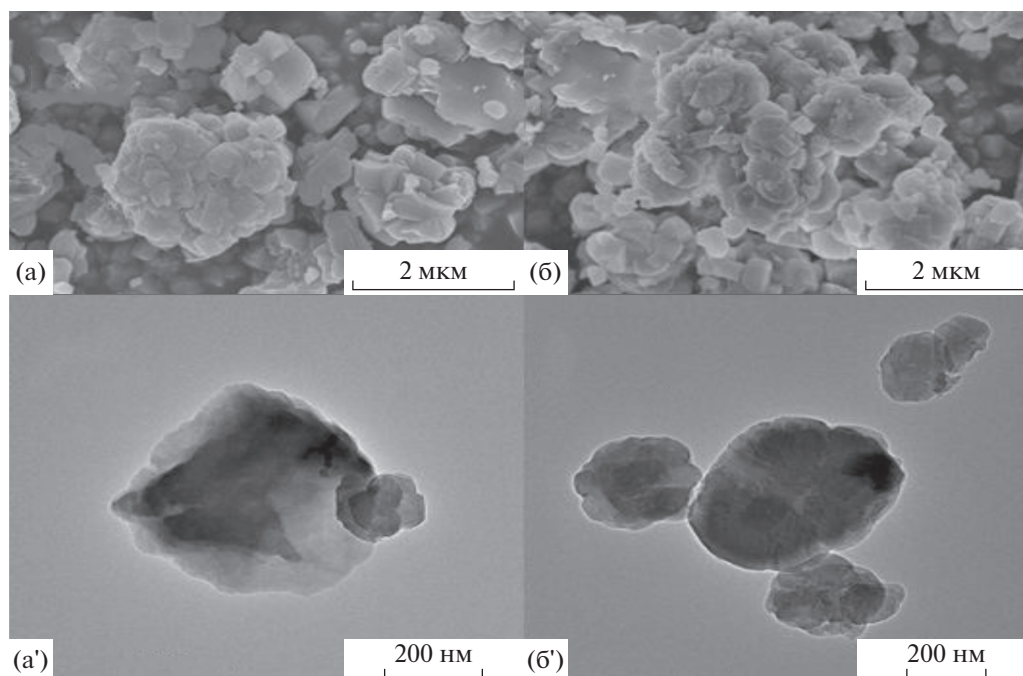


Рис. 3. SEM- и TEM-изображения иерархического HZSM-5 (а, а') и 6%V₂O₅/HZSM-5 (б, б').

содержанием VO_x или с высокой степенью дисперсности VO_x на поверхности катализатора.

Элементные компоненты катализаторов были проанализированы с помощью метода TEM-EDS, чтобы определить, был ли оксид ванадия введен в катализатор. Результаты показаны на рис. 4. Очевидно, что катализатор содержит ванадий. Из картографической карты для катализатора 6%V₂O₅/HZSM-5 (рис. 5) можно видеть, что ванадий равномерно распределен по поверхности цеолита HZSM-5 [21, 22]. Это соответствует результатам характеристики методом XRD.

Адсорбцию—десорбцию N₂ и данные ICP использовали для определения физической структуры катализатора и фактической загрузки ванадия с целью систематического анализа структуры и характеристик катализатора. Можно видеть, что кривые адсорбции—десорбции в областях низкого и среднего давления отклоняются вверх от изотерм адсорбции—десорбции N₂ (рис. 6), что указывает на то, что в катализаторе имеется определенное количество микропор. Диаграмма распределения пор по размерам (вставка) показывает, что размер большей части микропор близок к 1.7 нм. Петля гистерезиса наблюдается между 0.45–0.99, что указывает на то, что в катализаторе все еще существует определенное количество мезопор (преимущественно 3.2 нм), которые могут быть причиной капиллярной конденсации. Для катализаторов характерны изотермы типа IV как до, так и после нанесения металла, а также нали-

чие петель гистерезиса типа H₂ [8, 23]. Кривая адсорбции—десорбции и распределение пор катализатора по размерам сильно изменяются после реакции. Она соответствует изотерме типа IV с петлей гистерезиса типа H₃. Кривая адсорбции—десорбции сильно отклоняется по оси y в зоне низкого давления, что в основном связано с резким уменьшением количества микропор. Накопление пор, вызванное серьезной агломерацией катализатора, приводило бы к сильному повышению адсорбционной способности в зоне высокого давления. Как видно из табл. 1, удельная поверхность, объем пор и размер пор значительно уменьшаются после нанесения оксида ванадия. В мезопористых каналах цеолита HZSM-5 присутствуют частицы различных оксидов ванадия (VO_x) и частицы V₂O₅ в виде кластеров или кристаллических фаз. Возможно, они распределены на внутренней и внешней поверхностях катализатора, что может быть причиной блокировки каталитических каналов [11, 17]. Удельная поверхность и объем пор катализатора сильно уменьшаются после реакции, что в основном вызвано попаданием органических веществ в поры катализатора и осаждением их на поверхности катализатора во время реакции. Однако удельная площадь поверхности и объем пор катализатора до некоторой степени увеличиваются после прокаливания, приводящего к удалению части органического вещества. Фактическое содержание ванадия в катализаторе 6%V₂O₅/HZSM-5 было 4.74%. К сожалению, после реакции содержание ванадия в катализаторе

сильно изменяется, и удаление органических веществ с поверхности катализатора путем прокаливания не приводит к значительному увеличению содержания ванадия, что в основном связано с потерей активных центров во время реакции.

На рис. 7 показана подгоночная кривая XPS ванадия для катализатора 6% V_2O_5 /HZSM-5 до и после реакции. Область $V2p$ катализатора содержит два пика при 521.43 и 517.43 эВ из-за связи орбитального и спинового моментов движения электронов, которые были приписаны соответственно $V2p_{1/2}$ и $V2p_{3/2}$ [24, 25]. Из рис. 7а следует, что ванадий в основном присутствует в форме V^{5+} . Положение пика ванадия значительно изменяется после реакции (рис. 7б), т.е.: (1) на поверхности катализатора присутствует ванадий в двух валентных состояниях — V^{4+} (516.02 эВ в области $V2p_{3/2}$) и V^{5+} (516.93 эВ в области $V2p_{3/2}$ и 520.31 эВ в области $V2p_{1/2}$); (2) пики с центрами при 522.75 и 524.15 эВ являются интерференционными пиками, генерируемыми другими элементами; (3) после реакции все пики смещаются в сторону низких энергий связи, что указывает на то, что часть V^{5+} восстанавливается до V^{4+} в ходе реакции [16, 26]. Кроме того, слабый темно-зеленый цвет раствора после реакции косвенно также подтверждает образование V^{4+} . На основании многочисленных данных из литературных источников [23–25] можно предположить, что изменение цвета во время реакции соответствует первоначальному восстановлению V^{5+} до V^{4+} под действием H_2O_2 , а затем бензол и H_2O_2 превращаются в фенол с участием восстановленного катализатора. В итоге V^{4+} окисляется до V^{5+} для завершения каталитического цикла. Цикл можно представить следующим образом [27]:

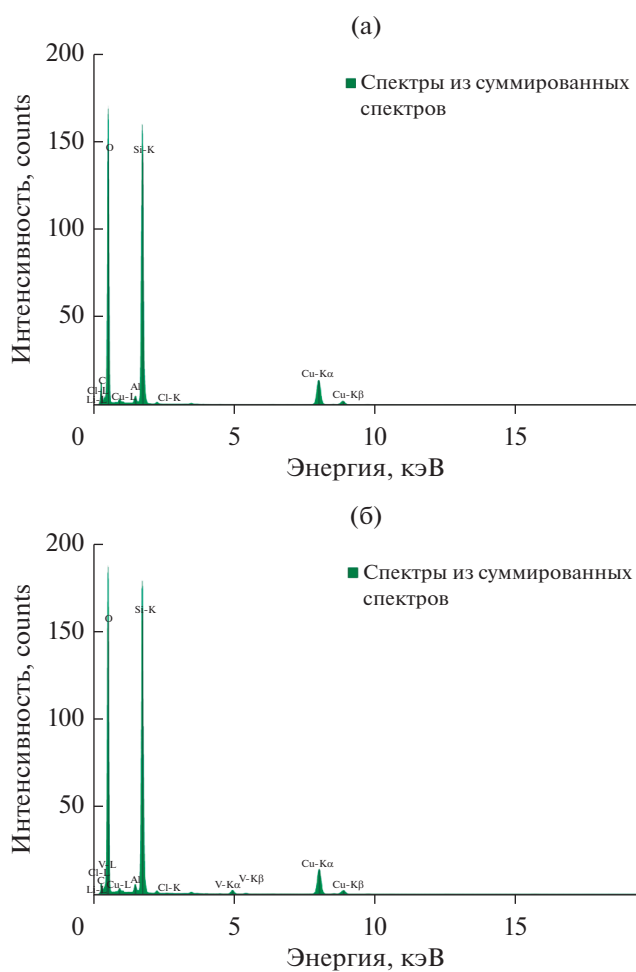
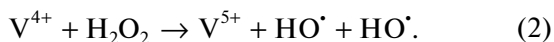


Рис. 4. EDS-изображения: а — HZSM-5, б — 6% V_2O_5 /HZSM-5.

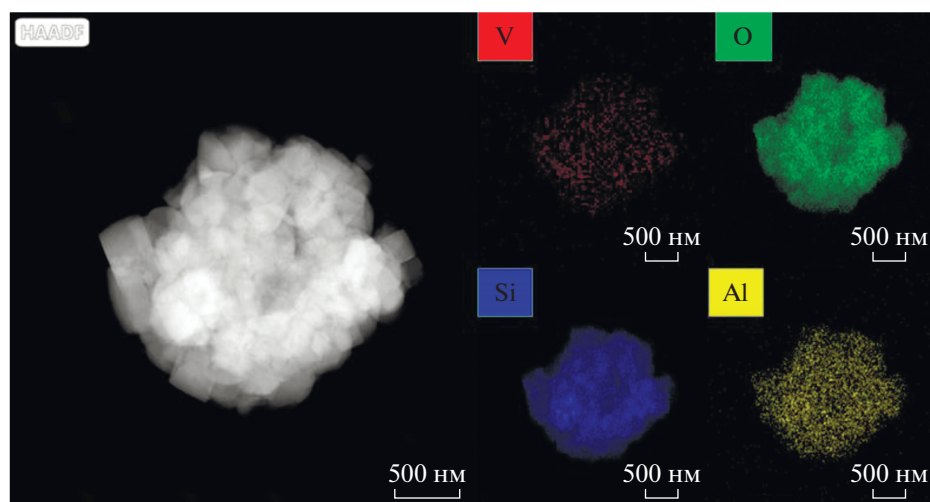
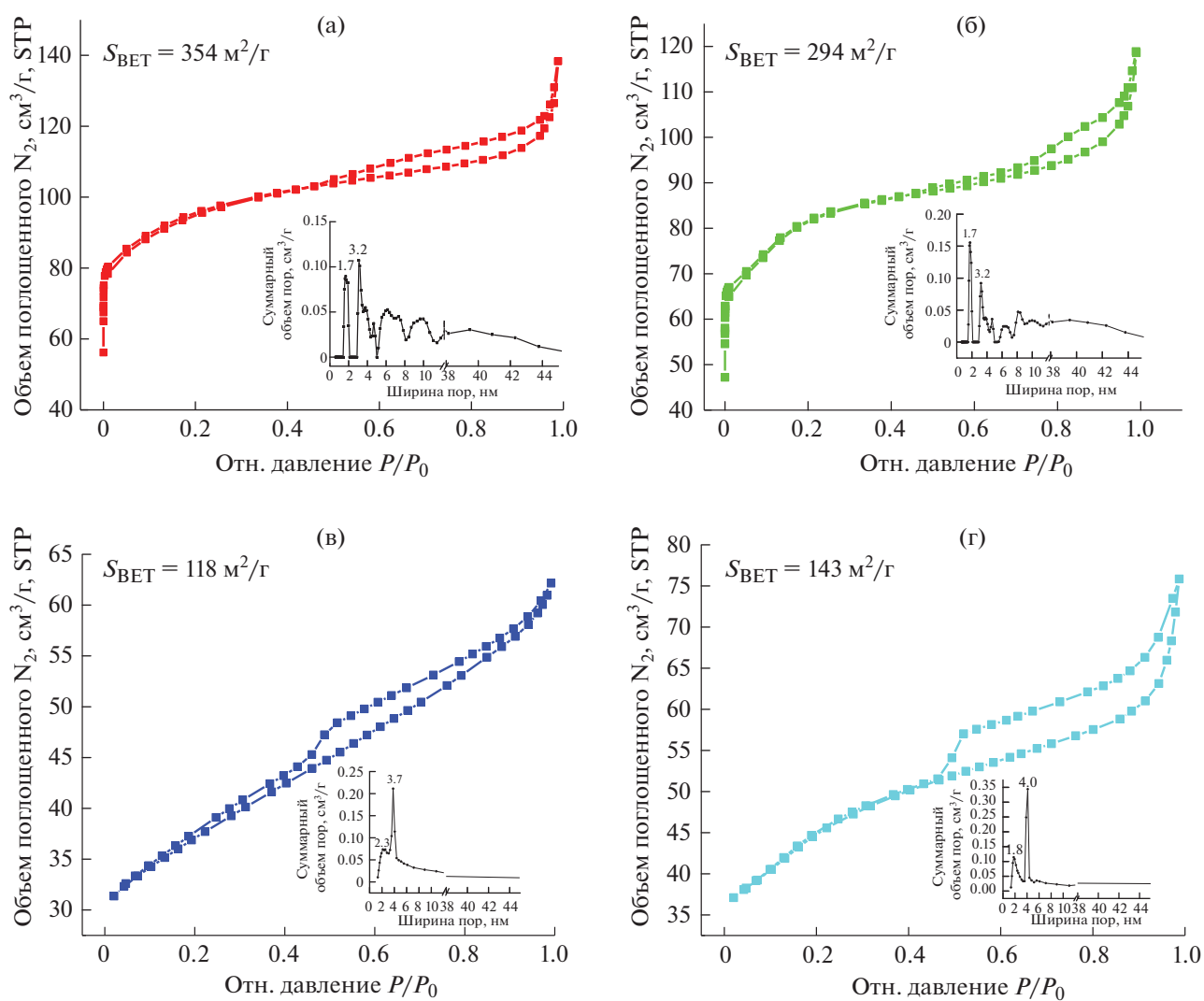
Каталитическая эффективность

Каталитическая активность катализаторов на основе ванадия для гидроксилирования бензола до фенола приведена в табл. 2. Как видно, катализатор HZSM-5 малоактивен, что обусловлено, главным образом, отсутствием активных центров в катализаторе. Кроме того, на активность катали-

Таблица 1. Физико-химические и химические свойства V-содержащих катализаторов

Катализаторы	Содержание V (%)		Площадь поверхности (m^2/g)			Объем пор (cm^3/g)	
	теорет.	реальное	БЭТ ^с	микропоры ^г	внешняя ^г	микропоры ^г	общий ^г
HZSM-5 ^а	0	0	354	285	69	0.12	2.14
6% V_2O_5 /HZSM-5 ^а	6	4.74	294	240	54	0.10	1.83
6% V_2O_5 /HZSM-5 ^{б, с}	—	3.75	118	60	58	0.03	0.09
6% V_2O_5 /HZSM-5 ^{б, д}	—	3.97	143	92	51	0.05	0.10

^а До реакции, ^б после реакции, ^с без прокаливания после реакции, ^д прокаливание после реакции, ^е расчет по методу БЭТ, ^г расчет по t -графику, ^з расчет при $p/p_0 = 0.99$.

Рис. 5. Картографические изображения 6%V₂O₅/HZSM-5.Рис. 6. Изотермы адсорбции–десорбции N₂ и распределение пор по размерам (вставка) для HZSM-5 (а), 6%V₂O₅/HZSM-5 (б), 6%V₂O₅/HZSM-5 (без прокаливания после реакции) (в) и 6%V₂O₅/HZSM-5 (прокаливание после реакции) (г).

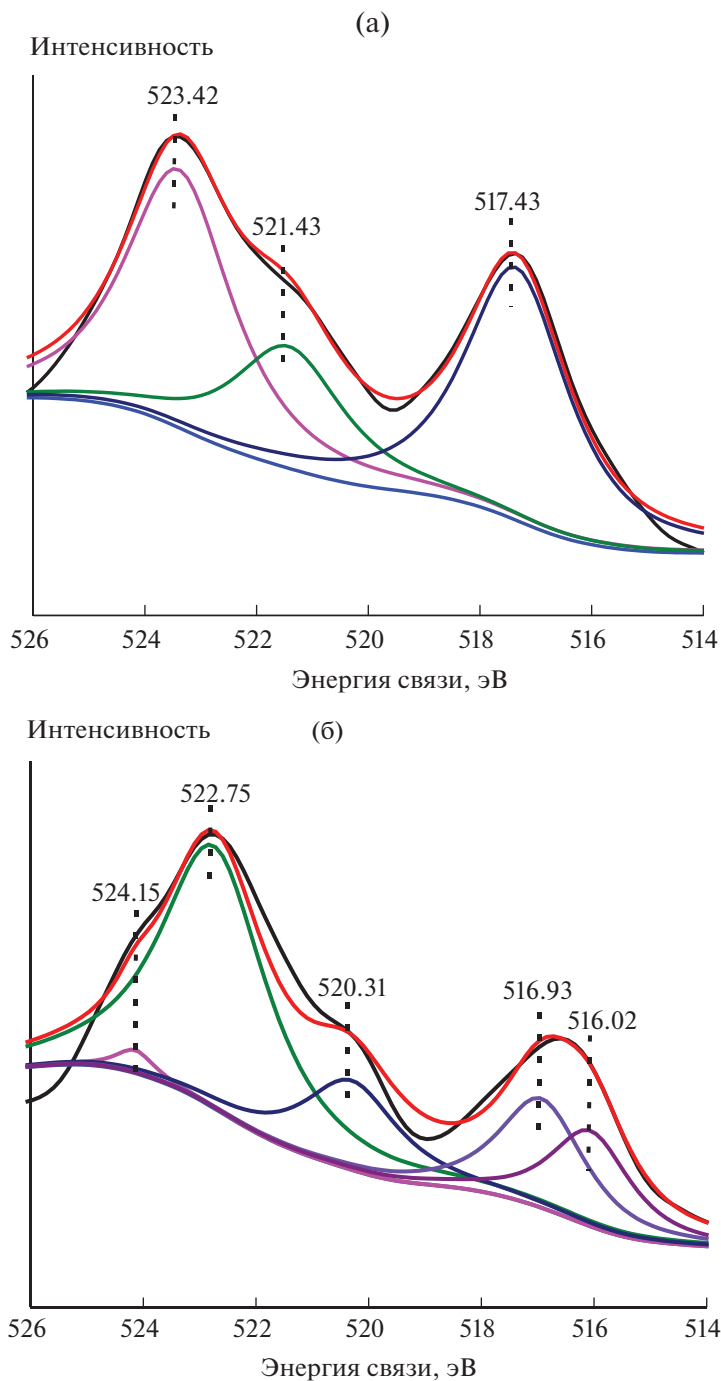


Рис. 7. XPS-спектры линии $V2p$ катализатора $6\%V_2O_5/HZSM-5$ до реакции (а) и после нее (б). На рисунке подгонки синим цветом обозначена базовая линия, черным — линия исходных данных, красным — контурная линия после подгонки, а остальные линии — кривые подгонки.

затора также влияет источник ванадия. Структура пор цеолита также играет значительную роль в каталитической реакции, поскольку она ограничивает массоперенос реагентов в структуре микропор HZSM-5, тогда как наличие структуры мезопор способствует проникновению реагентов в поры. В то же время образующийся фенол может

быстро десорбироваться с катализатора, чтобы не подвергаться дальнейшему окислению. Поскольку ванадий является активным центром каталитической системы, увеличение его содержания способствует росту выхода фенола. Однако при повышенных концентрациях ванадия каналы цеолита блокируются, что может легко вызвать агло-

Таблица 2. Каталитическая активность катализаторов*

Катализаторы	Конверсия бензола	Селективность фенола	Выход фенола
	(%)		
HZSM-5	0.3	49.7	0.15
6%V ₂ O ₅ /HZSM-5	73.5	99.0	72.77

* Условия реакции: катализатор — 0.2 г, бензол — 4 мл, 30%-ный раствор H₂O₂ — 12.5 мл, ацетонитрил — 15 мл, лимонная кислота — 0.075 г, температура — 70°C, время реакции — 3 ч.

мерацию оксидов металлов на поверхности катализатора [9, 16].

Для достижения максимальной конверсии бензола и селективности фенола были найдены оптимальные условия реакции в этой каталитической системе. Конверсия бензола достигала 73.5%, а селективность фенола была более 99.0% в оптимальных условиях реакции: содержание W_V — 6%, масса катализатора — 0.2 г, бензол — 4 мл, 30%-ный раствор пероксида водорода — 12.5 мл, ацетонитрил — 15 мл, лимонная кислота — 0.075 г, $T = 70^\circ\text{C}$, время реакции — 3 ч. В результате более глубокого окисления фенола в реакции гидроксилирования бензола были также обнаружены небольшие количества побочных продуктов (гидрохинона и

n-бензохинона). Повышение степени конверсии бензола почти на 30% по сравнению с опубликованными литературными данными [1, 8, 10] является основным достижением данной работы. Высокая степень конверсии на катализаторе объясняется следующими основными причинами. Во-первых, присутствующие в цеолите мезопоры способствуют быстрой реакции реагентов с активным центром и увеличивают скорость десорбции фенола. Во-вторых, использование лимонной кислоты обеспечивает подходящую каталитическую среду для реакции гидроксилирования бензола, что благоприятно сказывается на повышении селективности по фенолу. Наконец, ключевым фактором является сам метод синтеза катализатора.

Повторное использование катализатора

Помимо хороших каталитических характеристик, возможность выделения и повторного использования катализатора также являются важными показателями для оценки преимуществ катализаторов. Как показано на рис. 8, селективность по фенолу не изменяется после 5 циклов, снижается только выход фенола. Основной причиной снижения степени конверсии бензола является потеря активного компонента согласно данным ICP для катализатора 6%V₂O₅/HZSM-5 до и после реакции (табл. 3). Некоторые компоненты в реакционной системе адсорбируются на поверхности или в порах катализатора на его активных центрах, что приводит к уменьшению эффективной удельной поверхности, тем самым влияя на каталитическую активность катализатора. Следовательно, чтобы продлить срок службы использованного катализатора, его нужно соответствующим образом активировать. Так, использованный катализатор высушивают при 110°C в течение 12 ч и прокалывают при 550°C в течение 6 ч. Для следующего цикла каталитической реакции также необходимо добавить ~0.02 г свежего катализатора.

ВЫВОДЫ

Таким образом, катализатор V₂O₅/HZSM-5, приготовленный методом гидротермального синтеза, показал хорошую активность и селективность в реакции прямого гидроксилирования бензола до фенола с H₂O₂ в качестве окислителя, с ацетонитрилом в качестве растворителя и лимонной кислотой в качестве добавки. Это может

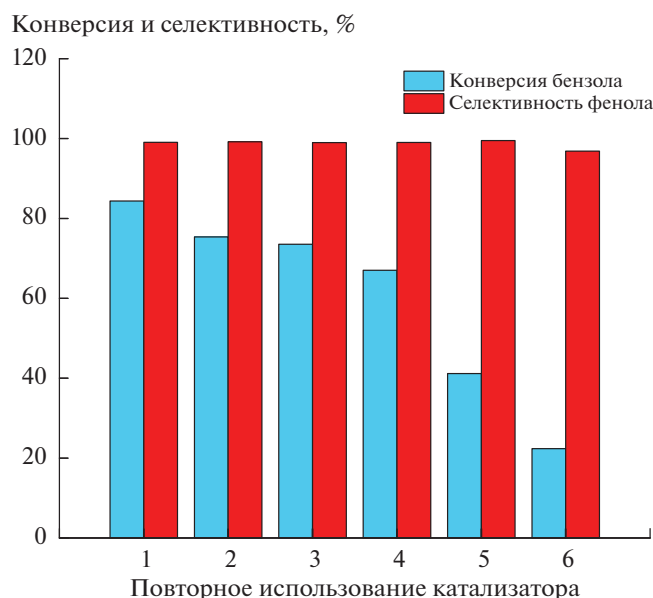


Рис. 8. Повторное использование катализатора 6%V₂O₅/HZSM-5 в реакции гидроксилирования бензола.

Таблица 3. Элементный состав катализатора 6%V₂O₅/HZSM-5 до и после реакции

Реакция	Элементный состав (%)				
	Cl _{1s}	O1 _{1s}	Al2 _p	Si2 _p	V2 _p
До	47.72	36.43	0.00	15.23	0.61
После	60.25	33.53	0.00	5.76	0.46

быть обусловлено не только очень однородным распределением активных ванадиевых центров и различных форм ванадия, но и иерархической структурой пор цеолита HZSM-5, которая способствует быстрой диффузии реагентов и продуктов. Кроме того, присутствие лимонной кислоты может способствовать образованию ионов V^{4+} в реакции. Конверсия бензола составила 73.5%, а селективность по фенолу превышала 99.0% за счет оптимизации условий для катализатора 6% V_2O_5 /HZSM-5. Стабильность катализатора также была улучшена.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Мы признательны за финансовую поддержку Национальному фонду естественных наук Китая (Natural Science Foundation of Gansu Provincial), грант 20JR10RA190.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhou Y., Ma Z.P., Tang J.J., Yan N., Du Y.H., Xi S.B., Wang K., Zhang W., Wen H.M., Wang J. // Nat. Commun. 2018. V. 9. № 1. P. 2931.
2. Xu J., Chen Y., Hong Y., Zheng H., Ma D., Xue B., Li Y.H. // Appl. Catal. A. Gen. 2018. V. 549. P. 31.
3. Shahid A., Lopez-Orozco S., Marthala V.R., Hartmann M., Schwiager W. // Micropor. Mesopor. Mater. 2017. V. 237. P. 151.
4. Zhang F.M., Chen X., Zhuang J., Xiao Q., Zhong Y.J., Zhu W.D. // Catal. Sci. Technol. 2011. V. 1. № 7. P. 1250.
5. Li L.L., Meng Q.L., Wen J.J., Wang J.G., Tu G.M., Xu C.H., Zhang F.M., Zhong Y.J., Zhu W.D., Xiao Q. // Micropor. Mesopor. Mater. 2016. V. 227. P. 252.
6. Wang C., Hu L.Y., Wang M.Y., Ren Y.H., Yue B., He H.Y. // Chinese J. Catal. 2016. V. 37. № 11. P. 2003.
7. Chen X., Zhao W.G., Wang F., Xu J. // J. Nat. Gas Chem. 2012. V. 21. № 5. P. 7.
8. Hu L.Y., Wang C., Yue B., Chen X.Y., He H.Y. // RSC Adv. 2016. V. 504. P. 6.
9. Xiao P.P., Wang Y., Kondo J.N., Yokoi T. // Appl. Catal. A. Gen. 2019. V. 579. P. 159.
10. Yang Y.W., Tang R.R. // Res. Chem. Intermediat. 2018. V. 44. № 10. P. 5911.
11. Cui O.Y., Li Y.X., Li J.W. // Catalysts. 2019. V. 9. № 1. P. 44.
12. Shahami M., Dooley K.M., Shantz D.F. // J. Catal. 2018. V. 368. P. 354.
13. Xiao P.P., Wang Y., Kondo J.N., Yokoi T. // Chem. Lett. 2018. V. 47. P. 1112.
14. Qi X.Y., Li J.Y., Ji T.H., Wang Y.J., Feng L.L., Zhu Y.L., Fan X.T., Zhang C. // Micropor. Mesopor. Mater. 2009. V. 122. P. 36.
15. Xu J., Jiang Q., Chen T., Wu F., Li Y.X. // Catal. Sci. Technol. 2015. V. 5. № 3. P. 1504.
16. Xu D., Jia L.H., Guo X.F. // Catal. Lett. 2012. V. 142. № 10. P. 1251.
17. Hu L.Y., Yue B., Chen X.Y., He Y.H. // Catal. Commun. 2014. V. 43. P. 179.
18. Phu N.H., Hoa T.T.K., Tan N.V., Thang H.V., Ha P.L. // Appl. Catal. B. Environ. 2001. V. 34. P. 267.
19. Deepanjan Sen, Hina Tasnim M., Jayasimha K.N., Suman Pawar, Nagaraju N. // Res. J. Chem. Environ. Sci. 2016. V. 4. P. 134.
20. Liu Y., Yu X.B., Qin L., Wang J.D., Yang Y.R. // China Pet. Process. PE. 2010. V. 1. P. 23.
21. Makgwane P.R., Ray S.S. // Appl. Catal. A. Gen. 2015. V. 492. P. 10.
22. Chen P., Chen L., Zeng Y., Ding F., Jiang X., Liu N., Au C.T., Yin S.F. // Appl. Catal. B. Environ. 2018. V. 234. P. 311.
23. Hu L.Y., Wang C., Yue B., Chen X.Y., He H.Y. // Mater. Today Commun. 2017. V. 11. P. 61.
24. Hu L.Y., Wang C., Ye L., Wu Y.N., Yue B., Chen X.Y., He H.Y. // Appl. Catal. A. Gen. 2015. V. 504. P. 440.
25. Xu J., Jiang Q., Chen T., Wu F., Li Y.X. // Catal. Sci. Technol. 2015. V. 5. № 3. P. 1504.
26. Xu J., Hong Y., Cheng M.J., Xue B., Li Y.X. // Micropor. Mesopor. Mater. 2019. V. 285. P. 223.
27. Ding G.D., Wang W.T., Jiang T., Han B.X., Fan H.L., Yang G.Y. // ChemCatChem. 2013. V. 5. P. 192.

Enhancement of Catalytic Activity for Benzene Hydroxylation Over Novel V_2O_5 /HZSM-5 Catalyst

C. Li¹, G. Li^{1,*}, P. Dong^{1,**}, H. Li¹, W. Meng¹, and D. Zhang¹

¹College of Petrochemical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou, 730050 P.R. China

*e-mail: lgxywf@163.com

**e-mail: dongpeng06190318@126.com

In this paper, novel V_2O_5 /HZSM-5 catalyst was prepared and characterized by X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, X-ray energy spectroscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy, mapping, inductively coupled plasma spectroscopy, nitrogen physical desorption and X-ray photoelectron spectroscopy in order to expound the structure-activity relationship. The results showed that the conversion of benzene was 73.5%, the selectivity of phenol was over 99.0% under the optimal reaction conditions, and the stability of catalyst was effectively improved.

Keywords: benzene hydroxylation, phenol, hierarchical HZSM-5, V_2O_5 /HZSM-5

УДК 544.478.1, 620.22

УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ, ДОПИРОВАННЫЕ АЗОТОМ, КАК ЭФФЕКТИВНЫЕ НОСИТЕЛИ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ СЕЛЕКТИВНОГО ОКИСЛЕНИЯ АЛКЕНОВ

© 2021 г. А. Н. Субоч^{а, *}, В. Ю. Евтушок^а, Л. С. Кибис^а, О. А. Холдеева^а, О. Ю. Подъячева^а

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

*e-mail: arina@catalysis.ru

Поступила в редакцию 15.06.2020 г.

После доработки 08.10.2020 г.

Принята к публикации 29.10.2020 г.

Получены азотсодержащие углеродные нанотрубки (N-УНТ) с различной степенью допирования азотом. Изучено влияние азота в N-УНТ на гидрофильно-гидрофобные свойства углеродных нанотрубок и их активность в реакции разложения H_2O_2 . Исследованы различные подходы к модификации поверхности N-УНТ алкильными группами и обнаружена высокая устойчивость N-УНТ к алкилированию. Успешно синтезированы гетерогенные катализаторы на основе полиоксометаллата $[PO_4\{WO(O_2)_2\}_4]^{3-}$ и N-УНТ с малой степенью допирования азотом ≤ 1.8 ат. %. Показана высокая эффективность катализаторов в реакциях жидкофазного селективного окисления алкенов с использованием H_2O_2 в качестве “зеленого окислителя” и подтверждена гетерогенная природа катализа.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, допирование азотом, полиоксометаллаты, алкены, жидкофазное окисление

DOI: 10.31857/S0453881121020106

ВВЕДЕНИЕ

Эпоксиды широко используются как строительные блоки для базового и тонкого органического синтеза благодаря особой реакционной способности оксианового кольца [1]. Окисление алкенов при помощи различных веществ, содержащих пероксидную группу, является одним из основных путей получения эпоксидов [2]. Большинство синтетических подходов основаны на применении надкислот [2] и алкилгидропероксидов [3] в качестве окислителей. Однако использование водного пероксида водорода как зеленого окислительного агента представляет значительный экономический и экологический интерес [4–6]. При гомолитической активации пероксида водорода происходит образование радикалов, которые направляют реакцию по маршруту аллильного

окисления. Вследствие этого селективное эпоксицирование алкенов пероксидом водорода может проводиться только в присутствии катализатора, который будет гетеролитически активировать пероксид водорода [4, 5].

Металл-кислородные кластеры, или полиоксометаллаты (ПОМ), представляют большой интерес как катализаторы окислительных процессов, поскольку они термодинамически устойчивы к окислению, обладают большим разнообразием структур и способны активировать различные окислители [6]. Четырехъядерный фосфорвольфрадат $[PO_4\{WO(O_2)_2\}_4]^{3-}$ (PW_4), также известный как комплекс Вентурелло, в течение долгого времени использовался как активный и селективный гомогенный катализатор для эпоксицирования алкенов пероксидом водорода [7, 8]. Однако для эффективного использования этого активного компонента необходима его иммобилизация на поверхности инертного носителя, проявляющего высокую стабильность в условиях агрессивной жидкой реакционной среды.

В настоящее время известно, что углеродные наноматериалы (УНМ) перспективны в конструировании гибридных неорганических композитов для электроники, преобразования энергии и ее

Сокращения и обозначения: УНТ – углеродные нанотрубки; N-УНТ – азотсодержащие углеродные нанотрубки; ПОМ – полиоксометаллаты; PW_4 – четырехъядерный фосфорвольфрадат $[PO_4\{WO(O_2)_2\}_4]^{3-}$; N_{Py} , N_{Pyr} , N_Q , N_{Ox} – пиридиноподобные, пиррольные, графитоподобные и окисленные структурные позиции; ТГ – термогравиметрия; ДТА – дифференциальный термический анализ; ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия; ТПО – термопрограммируемое окисление; РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.

хранения, молекулярных сенсоров и катализа [9]. Композиты на основе ПОМ и УНМ активно исследуются в качестве электрокатализаторов для расщепления воды или окислительно-восстановительных реакций в топливных элементах [10–13]. Основными способами иммобилизации ПОМ на поверхности УНМ является обычная адсорбция [12] или пропитка [14], однако используются и более сложные методы, такие как электростатическое связывание через функциональные группы, предварительно введенные на поверхность УНМ [10], или ковалентное связывание через органически-модифицированные ПОМ [13].

Дополнительные возможности иммобилизации активных центров открываются при допировании структуры УНМ атомами азота (N-УНМ). Азот в УНМ встраивается в пиридиноподобные (N_{py}), пиррольные (N_{pyr}), графитоподобные (N_Q) и окисленные (N_{ox}) структурные позиции [15–17]. Морфология УНМ, количество азота и соотношение его форм являются основными факторами, влияющими на функциональные свойства композитов на основе N-УНМ. В многочисленных работах продемонстрировано увеличение каталитической активности катализаторов, нанесенных на азотсодержащие углеродные нановолокна [15, 18, 19], углеродные нанотрубки (N-УНТ) [20, 21], мезопористый углерод [22, 23] и т.д. Недавно нами была показана возможность устойчивой иммобилизации ПОМ на N-УНТ [24]. Согласно полученным данным конверсия и селективность синтезированного катализатора были сравнимы с таковыми для гомогенного катализатора в реакции селективного окисления алкилфенола в соответствующий алкил-*n*-бензохинон с использованием перекиси водорода в качестве окислителя.

Целью настоящей работы является исследование N-УНТ с различной степенью допирования азотом и получение эффективного гетерогенного катализатора на основе ПОМ и N-УНТ для селективного окисления различных алкенов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Циклооктен (98%) и циклогексен (98%) получены от “Fluka” и пропущены через нейтральный оксид алюминия перед использованием. Ацетонитрил (“Panreac”, класс ВЭЖК) был высушен и хранился в активированных молекулярных ситах 4 Å. Все остальные реагенты и растворители были высшей чистоты и применялись без дальнейшей очистки. Концентрацию H_2O_2 (примерно 30 вес. % в воде) определяли йодометрически перед использованием.

Синтез ПОМ

Тетрагексиламмониевую соль полиоксосолефрамата $((C_7H_{15})_4N)_3[PO_4\{WO(O_2)_2\}_4]$ получали по методике, описанной в работе [25]. Чистота соединения была подтверждена ИК-спектроскопией и ^{31}P ЯМР-спектроскопией.

Синтез УНТ и N-УНТ

Углеродные нанотрубки (УНТ) и азотсодержащие углеродные нанотрубки (N-УНТ) были синтезированы методом каталитического пиролиза этилена или этилен-аммиачной смеси на Fe–Ni– Al_2O_3 -катализаторе при 700°C [26, 27]. Концентрацию аммиака в смеси варьировали от 10 до 60 об. %. Для удаления катализатора из УНТ и N-УНТ материалы подвергали воздействию концентрированной соляной кислотой в течение 7 дней с последующим кипячением в 2 М HCl в течение 6 ч. Отмывку образцов от ионов хлора проводили многократным кипячением в дистиллированной воде до исчезновения положительной пробы на Cl^- . Содержание катализатора уменьшалось до 1–2 вес. %. Микроскопия высокого разрешения показала, что оставшиеся частицы катализатора находились в капсулированном состоянии и, соответственно, отмывые углеродные нанотрубки были инертны в реакции разложения H_2O_2 . Отмывые образцы сушили на воздухе, а затем прокаливали в Ag при 170°C в течение 2 ч. Перед иммобилизацией ПОМ N-УНТ дополнительно высушивали в вакууме при 100°C.

Алкилирование N-УНТ с помощью CH_3I

Навеску 200 мг 1.8 ат. % N-УНТ (**1.8% N-УНТ**) помещали в стеклянный сосуд для высокого давления с закручивающейся пробкой, добавляли 50 мкл CH_3I и оставляли при перемешивании на 48 ч при 25°C. Затем температуру поднимали до 50°C и перемешивали еще 8 ч. Углеродные нанотрубки отфильтровывали, промывали небольшим количеством эфира и сушили в токе воздуха.

Алкилирование N-УНТ с помощью C_4H_9Br

Навеску 200 мг 4.8 ат. % N-УНТ (**4.8% N-УНТ**) помещали в стеклянный сосуд для высокого давления с закручивающейся пробкой, добавляли 3 мл толуола, 1 мл C_4H_9Br и оставляли при перемешивании на 24 ч при 120°C. Затем образец отфильтровывали, промывали небольшим количеством эфира и сушили в токе воздуха.

Алкилирование N-УНТ с помощью C_4H_9Li

Навеску 200 мг 4.8% N-УНТ помещали в колбу с 5 мл концентрированного раствора КОН в этаноле, затем N-УНТ отфильтровывали и промывали этанолом. После быстрой просушки на воздухе образец сушили в вакууме при 100°C и колбу заполняли аргоном. В токе аргона при комнатной температуре и перемешивании к N-УНТ добавляли 3 мл гексана, 400 мкл 2.5 М раствора C_4H_9Li в гексане и оставляли на 24 ч. Затем в смесь приливали 100 мкл C_4H_9Br и выдерживали еще 48 ч. Реакционную смесь гасили с помощью этанола, N-УНТ отфильтровывали, промывали небольшим количеством эфира и сушили на воздухе.

Иммобилизация ПОМ

Адсорбцию PW_4 на УНТ и N-УНТ осуществляли при комнатной температуре из раствора MeCN. Для повышения адсорбционной емкости при адсорбции на N-УНТ добавляли $HClO_4$ (1 экв к PW_4), адсорбцию на УНТ проводили без добавления $HClO_4$. Завершение процесса адсорбции контролировали с помощью УФ-видимой спектроскопии. Полученный твердый материал отделяли фильтрованием, трижды промывали MeCN и сушили в вакууме при 60°C.

Разложение H_2O_2

Углеродный носитель, 10 мг, помещали в стеклянный реактор, содержащий 5 мл MeCN, и затем добавляли 50 мкл 11 М H_2O_2 . Реакционную смесь интенсивно перемешивали при 50°C, и образцы раствора (300 мкл) периодически отбирали шприцем. Концентрацию H_2O_2 определяли титрованием раствором 0.002 М $KMnO_4$. Начальные скорости разложения H_2O_2 , W_0 , находили по тангенсу угла наклона исходных участков кинетических кривых.

Каталитическое окисление и анализ продуктов

Каталитические эксперименты проводили в термостатируемых стеклянных сосудах при интенсивном перемешивании (500 об./мин). Типичные условия реакций окисления: 0.1 М алкена, 0.1–0.2 М H_2O_2 , 10 мг 15 вес. % PW_4 /N-УНТ, 1 мл MeCN, 50°C. Условия реакции были выбраны на основании результатов проведенных ранее исследований гетерогенных катализаторов на основе PW_4 [24, 25]. Реакции начинались при добавлении H_2O_2 . Продукты реакции идентифицировали с помощью газовой хроматографии с масс-спектрометрией (ГХ-МС) и 1H ЯМР и количественно определяли с помощью газового

хроматографа с использованием дифенила в качестве внутреннего стандарта.

Физико-химические методы исследования

Анализ реакционной смеси проводили с использованием газового хроматографа Хромос ГХ-1000 (“ХРОМОС Инжиниринг”, Россия), оборудованного пламенно-ионизационным детектором и кварцевой капиллярной колонкой ВРХ5 (30 м × 0.25 мм). Спектры ЯМР ^{31}P регистрировали на спектрометре AVANCE-400 (“Brüker”, Германия) при 161.67 МГц. Химический сдвиг для Р был определен относительно 85% H_3PO_4 . УФ-видимые спектры регистрировали на спектрофотометре Cary 60 (“Varian”, США). Спектры рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) были получены на фотоэлектронном спектрометре ES-300 (“KRATOS Analytical”, Великобритания) с применением AlK_{α} -излучения ($h\nu = 1486.6$ эВ). Калибровку энергетической шкалы спектрометра проводили с использованием спектров внутренних уровней золота $Au4f_{7/2}$ и меди $Cu2p_{3/2}$, энергии связи которых принимали равными 84.0 и 932.7 эВ соответственно. Содержание азота в N-УНТ определяли как отношение N/C (ат. %), рассчитанное из интенсивностей соответствующих спектральных линий (N1s, C1s) с учетом поправок на атомные факторы чувствительности каждого элемента. Исследование текстурных характеристик осуществляли методом адсорбции азота при 77 К на анализаторе удельной поверхности ASAP-2400 (“Micrometrics”, США) с предварительной тренировкой образцов в вакууме при 200°C. Влагоемкость углеродных нанотрубок находили стандартным гравиметрическим способом. Для этого к определенной навеске образца добавляли растворитель (воду или ацетон) при перемешивании до влажного состояния и взвешивали полученный образец. Количество добавленной жидкости, отнесенное к массе образца, записывали как значение его влагоемкости.

Термический анализ (ТПО) образцов выполняли с помощью прибора синхронного термического анализа STA 449 C Jupiter (“NETZSCH”, Германия). Образец помещали в корундовый тигель без крышки в воздушной атмосфере. Скорость подачи воздуха в камеру образца составляла 30 мл/мин. В весовой блок подавали гелий со скоростью 20 мл/мин. Образец сначала нагревали со скоростью 2°C/мин от комнатной температуры до 50°C и выдерживали при данной температуре 30 мин, затем проводили программируемый температурный нагрев со скоростью 5°C/мин до 1000°C.

Таблица 1. Общее содержание азота в N-УНТ и процентное содержание азота в различном электронном состоянии

$[\text{NH}_3]$, об. %	$[\text{N}_{\text{Общ}}]$, ат. %	$\text{N}_{\text{Py}}/\text{N}_{\text{Общ}}$, %	$\text{N}_{\text{Pyг}}/\text{N}_{\text{Общ}}$, %	$\text{N}_{\text{Q}}/\text{N}_{\text{Общ}}$, %	$\text{N}_{\text{Ox}}/\text{N}_{\text{Общ}}$, %	$\text{N}_{\text{N}_2}/\text{N}_{\text{Общ}}$, %
0	0	0	0	0	0	0
10	0.8	23	10	40	10	17
25	1.8	16	13	33	11	26
40	3.1	18	10	32	13	27
60	4.8	27	18	25	10	20

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Физико-химические свойства N-УНТ

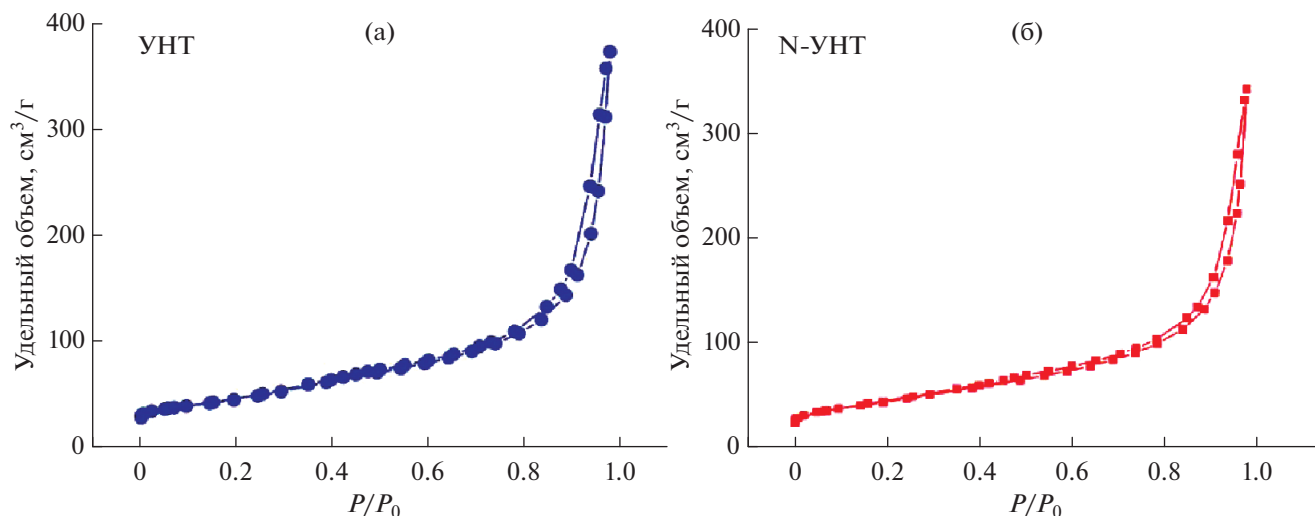
Методом РФЭС было определено содержание азота и доля различных его форм в N-УНТ. Как видно из табл. 1, повышение концентрации аммиака в реакционной смеси от 10 до 60 об. % сопровождается увеличением содержания азота в N-УНТ от 0.8 до 4.8 ат. %. Во всех случаях азот встраивается в стандартные структурные позиции (N_{Py} , $\text{N}_{\text{Pyг}}$ и N_{Q}), при этом с возрастанием степени допирования относительный вклад N_{Q} уменьшается с 40 до 25%.

Проведенное исследование текстурных характеристик углеродных нанотрубок показало: N-УНТ, как и УНТ, являются мезопористыми материалами, на что указывает наличие капиллярно-конденсационного гистерезиса на изотермах адсорбции (рис. 1). Для УНТ/N-УНТ величины удельной поверхности, среднего размера пор и объема пор составляют 150–200 м²/г, 12–18 нм и 0.5–0.9 см³/г соответственно.

Способность углеродных нанотрубок адсорбировать различные растворители анализировали

на основании данных влагоемкости материалов по воде и ацетону. Как видно из рис. 2, влагоемкость N-УНТ как в случае воды, так и в случае ацетона растет с увеличением содержания азота и достигает максимального значения 6 мл/г. Полученные значения влагоемкости значительно превышают величины объема пор углеродных нанотрубок, определенные по адсорбции азота. По всей видимости, азотные центры повышают гидрофильность углеродной поверхности, в результате чего происходит объемное заполнение внутренних каналов трубок [29, 30]. Увеличение влагоемкости с ростом содержания азота в N-УНТ может положительно влиять на количество адсорбированного на поверхности ПОМ.

Термический анализ показал, что в УНТ и 4.8% N-УНТ отсутствуют примеси аморфного углерода, поскольку на ДТА-кривых имеется только один максимум в области 500–600°C. Наблюдаемый сдвиг максимума в область низких температур на 140°C (рис. 3) свидетельствует об уменьшении термической устойчивости N-УНТ по сравнению с УНТ вследствие их большей дефектности [27].

**Рис. 1.** Изотермы адсорбции N_2 при 77 К для УНТ и 4.8% N-УНТ.

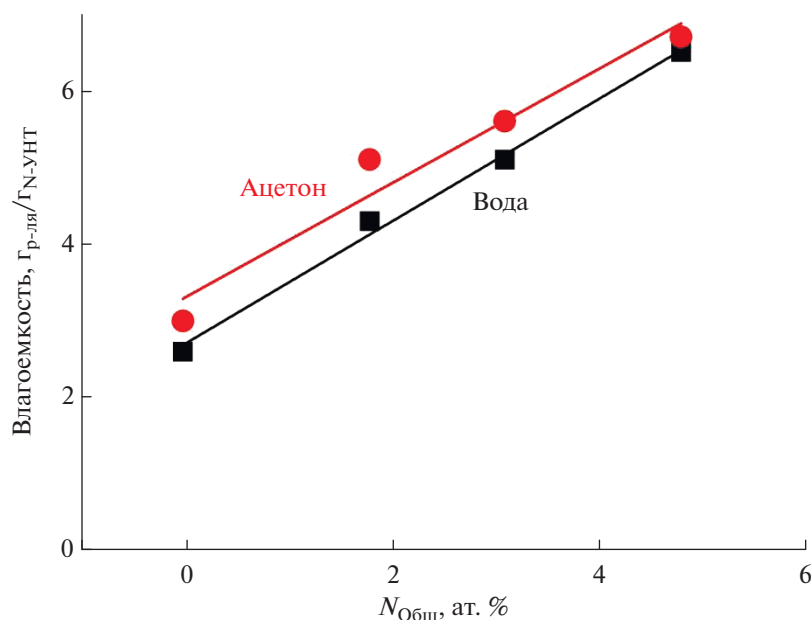


Рис. 2. Зависимость влагоемкости N-УНТ по воде и ацетону от содержания азота.

В рамках настоящей работы было проведено исследование возможности алкилирования азотсодержащих углеродных нанотрубок различными реагентами. Модифицирование поверхности N-УНТ алкильными группами может привести к увеличению гидрофобности поверхности, а это в свою очередь — повлиять на селективность реакций каталитического эпексидирования алкенов пероксидом водорода в присутствии катализаторов ПОМ/N-УНТ. Поскольку селективность эпексидирования для ПОМ/N-УНТ зависит в основном от скорости протекания побочной реакции раскрытия эпексидного цикла, гидрофобизация поверхности должна уменьшить приповерхностную концентрацию воды и снизить скорость гидролитического раскрытия цикла, повышая таким образом выход эпексидов. Вышеупомянутую модификацию в случае N-УНТ можно провести с помощью алкилирования N-групп на поверхности N-УНТ с использованием различных алкилирующих агентов, например, CH_3I и $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$. Предполагается, что наиболее реакционноспособными в этом процессе будут пиридиноподобные азотные группы за счет их высокой нуклеофильности. Пиррольные группы по аналогии с пирролом также могут быть доступны для алкилирования, но после обработки основанием и депротонирования.

Для модификации поверхности 1.8% N-УНТ метильными группами в качестве метилирующего реагента был выбран метилиодид CH_3I , который способен практически количественно метилировать пиридин в мягких условиях, поскольку

среди N-групп в N-УНТ имеется примерно 20% пиридиноподобного N (табл. 1). Однако реакция N-УНТ с 2-кратным избытком CH_3I не привела к модификации поверхности алкильными группами по данным РФЭС (рис. 4). Интенсивность сигнала от N_{py} (398.4 эВ) не изменилась после реакции. Кроме того, каждой образующейся пиридиниевой группе N^+-Me должен соответствовать противоион I^- , который по данным РФЭС обнаружен лишь в следовых количествах (табл. 2).

Следующим этапом была попытка использовать более жесткие условия для алкилирования N-УНТ, но низкая температура кипения CH_3I затрудняет проведение процесса при более высоких температурах. Исходя из этого, для модификации поверхности 4.8% N-УНТ был выбран 1-бромбутан $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$ [31]. Реакцию алкилирования N-УНТ проводили в смеси толуол/бромбутан с 10-кратным избытком бромбутана по отношению к азоту N-УНТ. Для анализа состояния поверхности применяли метод ТПО, поскольку при нагревании модифицированных бутильными группами N-УНТ должно наблюдаться элиминирование этих групп в диапазоне температур 100–250°C с соответствующей потерей массы ~10%. Однако на термограмме N-УНТ после реакции не наблюдалось ступени потери массы при этих температурах, а также отсутствовал и соответствующий максимум на ДТА-кривой (рис. 5).

Согласно данным ТПО алкилирование пиррольных азотных групп после депротонирования сильным основанием и использование $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$

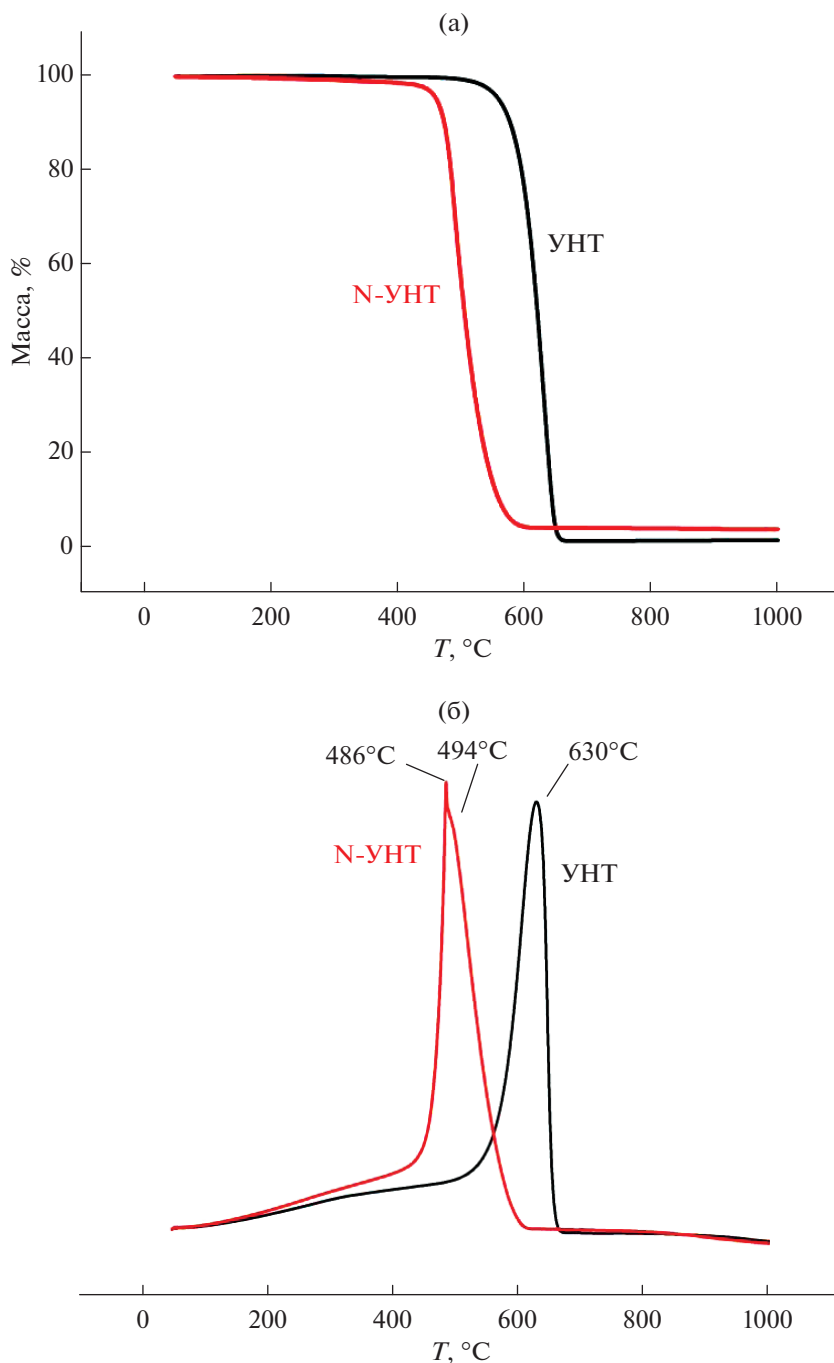


Рис. 3. Кривые ТГ (а) и ДТА (б) для УНТ и 4.8% N-УНТ.

для модификации поверхности N-УНТ за счет нуклеофильного замещения также не привело к ожидаемому результату. Возможно, это связано с доступностью азотных центров для реагента. Таким образом, вне зависимости от использованного подхода N-УНТ показали высокую устойчивость к алкилированию, и требуется дальнейшее проведение исследований по разработке эффективного способа алкилирования N-групп N-УНТ.

Активность катализатора 15 вес. % PW_4 /N-УНТ

Ранее в работе [24] мы обнаружили, что наиболее эффективным носителем в ряду 1.8% N-УНТ – 4.8% N-УНТ являются азотсодержащие трубки с наименьшим содержанием азота. Было обнаружено, что при увеличении степени допирования азотом возрастает скорость непродуктивной реакции разложения H_2O_2 . Для подтверждения более высокой эффективности N-УНТ с низким со-

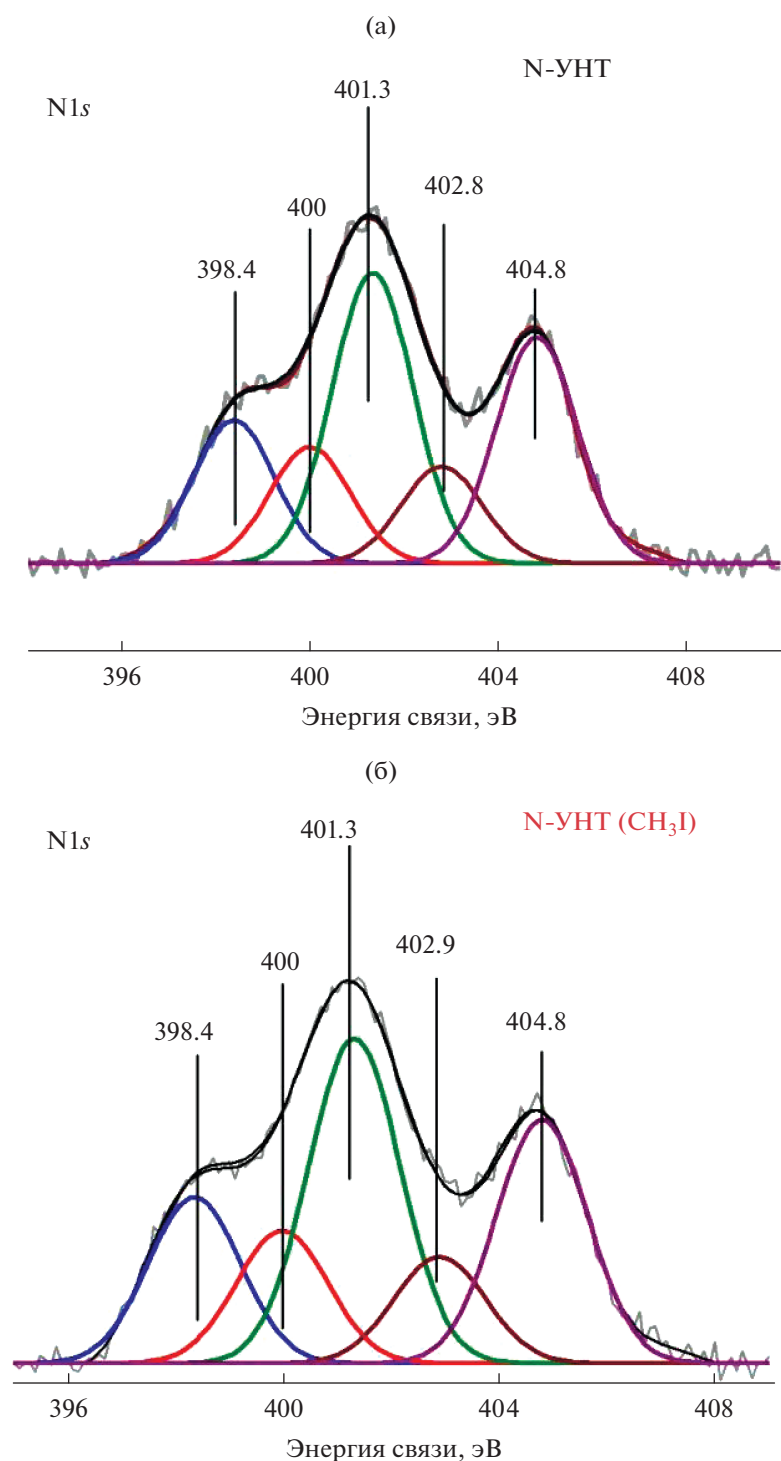


Рис. 4. Спектр N1s образца 1.8% N-УНТ до (а) и после (б) метилирования.

держанием азота в настоящей работе в качестве носителя для PW_4 использовали 0.8% N-УНТ. Как видно из рис. 6, скорость разложения H_2O_2 падает более чем в 2 раза при уменьшении содержания азота от 1.8 до 0.8%.

Катализаторы PW_4 /N-УНТ получали адсорбцией PW_4 из раствора в MeCN на N-УНТ в соответствии с методикой, описанной ранее [24]. В ходе приготовления образцов 15 вес. % PW_4 /0.8% N-УНТ и, для сравнения, 15 вес. % PW_4 /1.8% N-УНТ

Таблица 2. Данные о количественном составе поверхности образца, модифицированного CH_3I , и исходного N-УНТ по данным РФЭС

Образец	Содержание, ат. %						$N_{\text{ат}}/C_{\text{ат}}, \%$
	C	O	N	Cl	Fe	I	
N-УНТ- CH_3I	95.5	2.4	1.8	0.1	0.1	0.1	1.9
N-УНТ	95.6	2.4	1.8	0.1	0.1	0	1.9

добавляли 1 экв HClO_4 . Для получения катализатора 5 вес. % $\text{PW}_4/\text{УНТ}$ добавка кислоты не применялась.

Каталитические характеристики 15 вес. % $\text{PW}_4/0.8\% \text{ N-УНТ}$ исследованы в реакции эпексидирования различных алкенов 30%-ным водным H_2O_2 и приведены в сравнении с другими катализаторами в табл. 3. По конверсии и селективности в окислении циклооктена катализатор 15 вес. % $\text{PW}_4/0.8\% \text{ N-УНТ}$ незначительно уступает катализатору 15 вес. % $\text{PW}_4/1.8\% \text{ N-УНТ}$ (табл. 3, № 1 и № 2), однако благодаря меньшему количеству азота в нем этот образец демонстрирует на 15% более высокую эффективность использования H_2O_2 , что было доказано при определении количества H_2O_2 в реакционной смеси за одинаковое время реакции. Это подтверждает предположение о том, что N-УНТ с малой степенью допирования являются оптимальными носителями для PW_4 -катализатора.

В окислении циклогексена и метилолеата катализатор 15 вес. % $\text{PW}_4/0.8\% \text{ N-УНТ}$ демонстрирует умеренные селективность (43–80%) и конверсию (55–80%) (табл. 3, № 3 и № 5) и уступает по селективности катализатору без кислоты 5 вес. % $\text{PW}_4/\text{УНТ}$ (табл. 3, № 4 и № 6). Анализ продуктов реакции показал, что меньшая селективность по эпексиду в окислении циклогексена катализатора 15 вес. % $\text{PW}_4/0.8\% \text{ N-УНТ}$ связана с образованием большого количества соответствующего диола. Ранее было обнаружено, что для гетерогенных катализаторов $\text{PW}_4/\text{УНТ}$ с увеличением количества кислоты HClO_4 , используемой при иммобилизации PW_4 , активность в реакциях эпексидирования повышается, а селективность в эпексидировании алкенов, эпексиды которых чувствительны к кислотно-катализируемому раскрытию эпексидного цикла, снижается [25].

С помощью теста на горячее фильтрование подтверждена гетерогенная природа катализа (рис. 7). Такой вывод сделан на основании наблюдаемой нулевой конверсии субстрата после удаления катализатора из реакционной среды. Прочное закрепление активного компонента на поверхности N-УНТ доказывают эксперименты по циклированию, в которых образец катализатора реактивировали нагреванием в вакууме при 50°C между циклами. При использовании 15 вес. % $\text{PW}_4/0.8\% \text{ N-УНТ}$ в 4-х циклах реакции эпексидирования циклооктена не обнаружено значимого падения конверсии (90 отн. 87%) и селективности (95 отн.

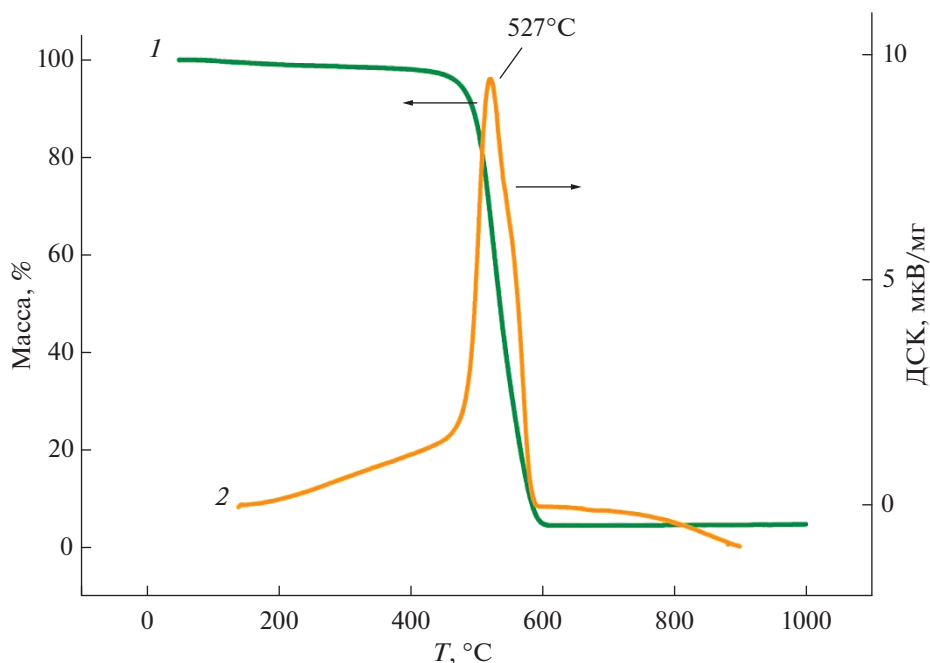


Рис. 5. Кривые ТГ (1) и ДТА (2) для образца 4.8% N-УНТ, обработанного бромбутаном.

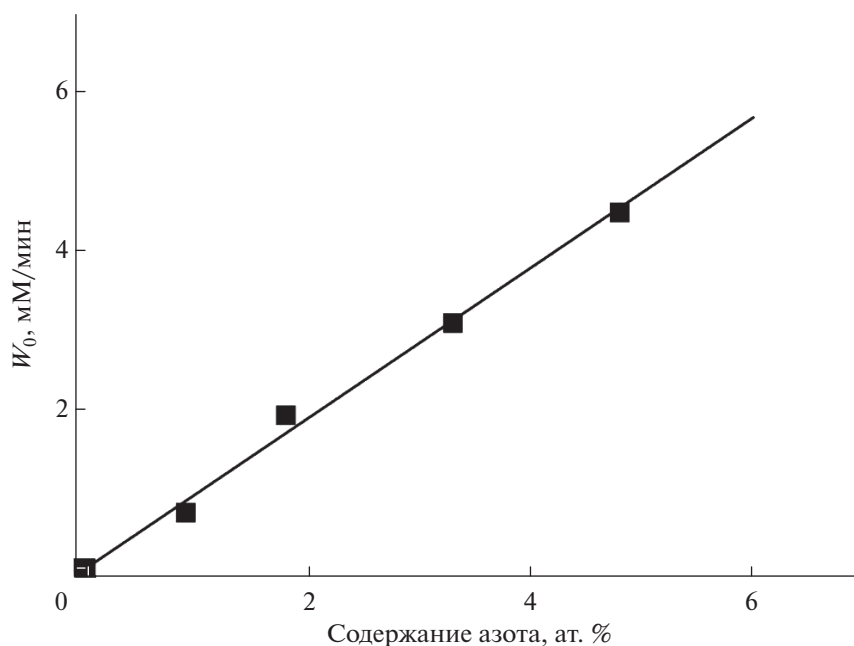


Рис. 6. Влияние содержания азота в N-УНТ на начальную скорость разложения H_2O_2 . Условия реакции: 10 мг УНТ, 0.11 М H_2O_2 , 5 мл CH_3CN , 50°C.

93%) (рис. 8). Следует отметить, что полученный мезопористый катализатор 15 вес. % $PW_4/0.8\%$ N-УНТ способен участвовать в окислении объемных алкенов, таких как циклооктен или циклогексен, в отличие от известного мезопористого титан-силикатного катализатора селективного окисления алкенов пероксидом водорода TS-1. Известно, что применение TS-1 без диффузионных затруднений ограничено небольшими алкенами, такими как пропен [32, 33]. Кроме того, в случае мезопористых титан-силикатов существует проблема быстрой деактивации катализатора за 3–

4 цикла при использовании водного H_2O_2 в качестве окислителя, связанная с вымыванием Ti в ходе реакции, потерей иерархической структуры либо с олигомеризацией активных центров [34]. В свою очередь, устойчивый в эпоксирировании алкенов водным H_2O_2 катализатор Ti-МММ-2 менее активен и селективен в эпоксирировании циклооктена, чем 15 вес. % $PW_4/0.8\%$ N-УНТ, в сравнимых условиях катализа. Так, в присутствии Ti-МММ-2 за 24 ч реакции конверсия циклооктена достигает лишь 12% при селективности образования эпоксида 65% [35]. Таким образом,

Таблица 3. Окисление различных алкенов пероксидом водорода в присутствии катализаторов PW_4/N -УНТ*

Алкен	№	Катализатор	H_2O_2 , М	Время, ч	Конверсия, %	Селективность по эпоксиду, %
	1	15 вес. % $PW_4/0.8\%$ N-УНТ	0.2	3	90	95
	2	15 вес. % $PW_4/1.8\%$ N-УНТ	0.2	2	95	99
	3	15 вес. % $PW_4/0.8\%$ N-УНТ	0.1	4	55	43
	4	5 вес. % $PW_4/УНТ^{**}$	0.1	4	66	79
$CH_3(CH_2)_6CH_2$ $MeO_2C(H_2C)_6H_2C$	5	15 вес. % $PW_4/0.8\%$ N-УНТ	0.2	4	80	80
	6	5 вес. % $PW_4/УНТ^{**}$	0.1	4	85	85

* Условия реакции: алкен — 0.1 М, катализатор PW_4/N -УНТ — 10–30 мг (7 мкмоль PW_4), CH_3CN или диметилкарбонат — 1 мл, 50°C.

** Растворитель — диметилкарбонат.

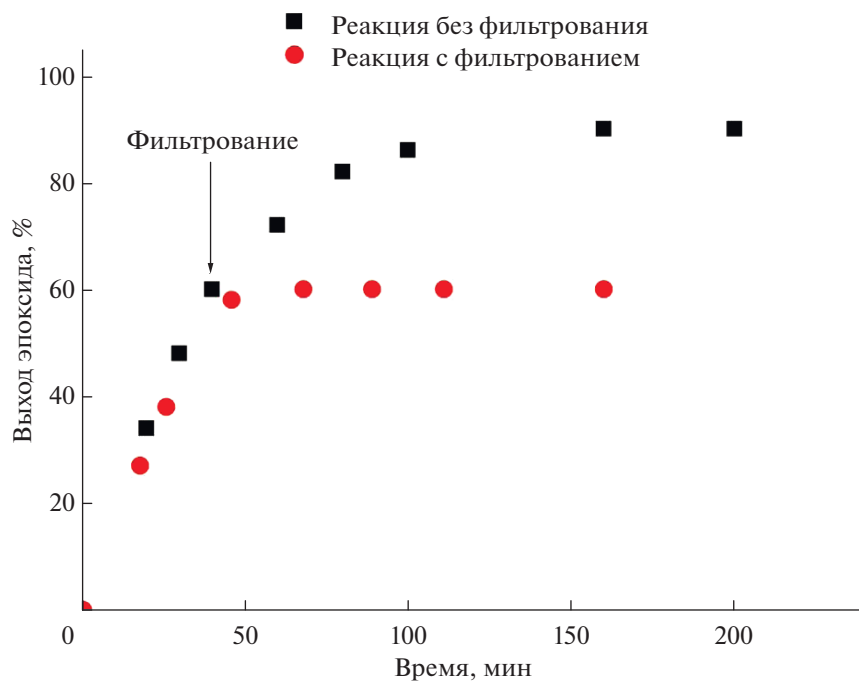


Рис. 7. Тест на горячее фильтрование в реакции эпексидирования циклооктена в присутствии 15 вес. % $PW_4/0.8\%$ N-УНТ. Условия реакции: 0.1 М циклооктена, 10 мг катализатора, 0.1 М H_2O_2 , 1 мл CH_3CN , 50°C.

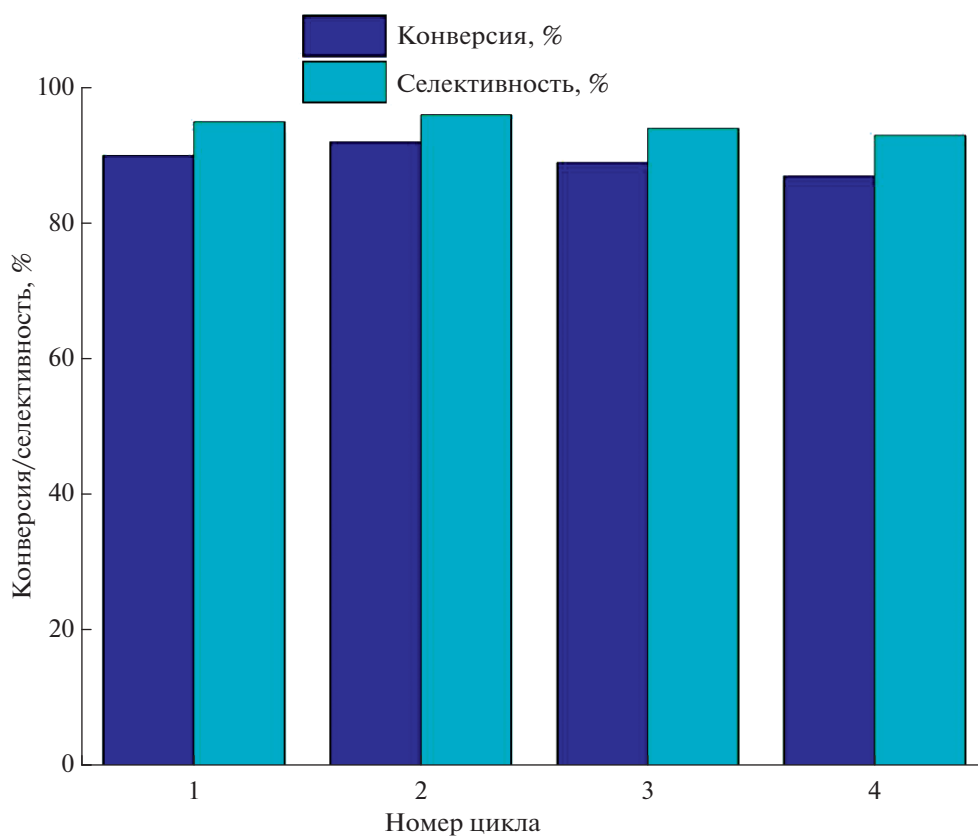


Рис. 8. Активность и селективность катализатора 15 вес. % $PW_4/0.8\%$ N-УНТ в 4-х циклах реакции эпексидирования циклооктена. Условия реакции: 0.1 М циклооктена, 10 мг катализатора, 0.2 М H_2O_2 , 1 мл CH_3CN , 50°C, 240 мин.

приведенное сравнение показывает перспективность использования N-УНТ в качестве эффективного носителя гетерогенного катализатора селективного окисления широкого ряда различных алкенов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированные N-УНТ с различной степенью допирования азотом исследованы в качестве носителя гетерогенного катализатора селективного окисления алкенов. Продемонстрировано, что с ростом содержания азота в N-УНТ повышается сродство в отношении различных растворителей и возрастает скорость непродуктивного разложения H_2O_2 в 5 раз. Обнаружена высокая устойчивость N-УНТ к алкилированию, как средству увеличения гидрофобности углеродной поверхности, с применением CH_3I , 1-бромбутана C_4H_9Br и C_4H_9Li . Установлено, что применение наиболее гидрофобных N-УНТ с малой степенью допирования азотом ($\leq 1.8\%$) позволяет провести прочную иммобилизацию PW_4 на поверхности углеродных нанотрубок. Полученные катализаторы проявляют высокую активность и селективность в реакции эпоксидирования циклооктена и могут быть использованы многократно без значительного снижения характеристик.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят О.А. Николаеву за исследование образцов методом ТПО.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 18-33-00764) и Министерства науки и высшего образования (проект АААА-А17-117041710084-2). Исследования проведены с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Национальный центр исследования катализаторов”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Sienel G., Rieth R., Rowbottom K.T. // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 2000. V. 13. P. 139.
2. Swern D. Organic Peroxides, Vol. II. New York: Wiley-Interscience, 1971. 963 p.
3. Fine Chemicals through Heterogeneous Catalysis. Eds. Sheldon R.A., van Bekkum H. Wiley-VCH: Weinheim, 2001. 636 p.
4. Jones C.W. Applications of Hydrogen Peroxide and Derivatives. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1999. 264 p.
5. Catalytic oxidations with hydrogen peroxide as oxidant. Ed. Strukul G. Springer Science & Business Media, 2013. 286 p.
6. Hill C.L., Prosser-McCarthy C.M. // Coord. Chem. Rev. 1995. V. 143. P. 407.
7. Venturello C., D'Aloisio R., Bart J.C.J., Ricci M. // J. Mol. Cat. 1985. V. 32. № 1. P. 107.
8. Паничева Л. П., Метелева Г. П., Берлина О.В., Паничев С. А. // Нефтехимия. 2006. Т. 46. № 6. С. 453.
9. Eder D. // Chem. Rev. 2010. V. 110. P. 1348.
10. Toma F.M., Sartorel A., Iurlo M., Carraro M., Parisse P., Maccato C., Rapino S., Gonzalez B.R., Amenitsch H., Da Ros T., Casalis L., Goldoni A., Marcaccio M., Scorrano G., Scoles G., Paolucci F., Prato M., Bonchio M. // Nat. Chem. 2010. V. 2. P. 826.
11. Guo S.-X., Liu Y., Lee C.-Y., Bond A., Zhang M.J., Geletii Y.V., Hill C.L. // Energy Environ. Sci. 2013. V. 6. P. 2654.
12. Kawasaki N., Wang H., Nakanishi R., Hamanaka S., Kitaura R., Shinohara H., Yokoyama T., Yoshikawa H., Awaga K. // Angew. Chem. Int. Ed. 2010. V. 50. P. 3471.
13. Ji Y., Huang L., Hu J., Streb C., Song Y.-F. // Energy Environ. Sci. 2015. V. 8. P. 776.
14. Wang R., Yu F., Zhang G., Zhao H. // Catal. Today. 2010. V. 150. P. 37.
15. Podyacheva O.Yu., Ismagilov Z.R. // Catal. Today. 2015. V. 249. P. 12.
16. Arrigo R., Schuster M.E., Xie Z., Yi Y., Wowsnick G., Sun L.L., Hermann K.E., Friedrich M., Kast P., Havecker M., Knop-Gericke A., Schlögl R. // ACS Catal. 2015. V. 5. P. 2740.
17. Inagaki M., Toyoda M., Soneda Y., Morishita T. // Carbon. 2018. V. 132. P. 104.
18. Zacharska M., Podyacheva O.Y., Kibis L.S., Boronin A.I., Senkovskiy B.V., Gerasimov E.Y., Taran O.P., Ayusheev A.B., Parmon V.N., Leahy J.J., Bulushev D.A. // ChemCatChem. 2015. V. 7. № 18. P. 2910.
19. Ayusheev A.B., Taran O.P., Seryak I.A., Podyacheva O.Y., Descorme C., Besson M., Kibis L.S., Boronin A.I., Romanenko A.I., Ismagilov Z.R., Parmon V.N. // Appl. Catal. B: Env. 2014. V. 146. P. 177.
20. Arrigo R., Schuster M.E., Xie Z.L., Yi Y.M., Wowsnick G., Sun L.L., Hermann K.E., Friedrich M., Kast P., Havecker M., Knop-Gericke A., Schlögl R. // ACS Catal. 2015. V. 5. № 5. P. 2740.
21. Суслова Е.В., Савилов С.В., Егоров А.В., Лунин В.В. // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 1. С. 108. (Suslova E.V., Savilov S.V., Egorov A.V., Lunin V.V. Kinet. Catal. 2019. V. 60. P. 87.)
22. Bulushev D.A., Zacharska M., Shlyakhova E.V., Chuvin A.L., Guo Y.N., Beloshapkin S., Okotrub A.V., Bulusheva L.G. // ACS Catal. 2016. V. 6. № 2. P. 681.
23. He L., Weniger F., Neumann H., Beller M. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2016. V. 55. № 41. P. 12582.
24. Evtushok V.Yu., Suboch A.N., Podyacheva O.Yu., Stonkus O.A., Zaikovskii V.I., Chesalov Yu.A., Kibis L.S., Kholdeeva O.A. // ACS Catal. 2018. V. 8. P. 1297.

25. Evtushok V.Yu., Ivanchikova I.D., Podyacheva O.Yu., Stonkus O.A., Suboch A.N., Chesalov Y.A., Zalomaeva O.V., Kholdeeva O.A. // *Front. Chem.* 2019. V. 7. P. 858:1-14.
26. Suboch A.N., Cherepanova S.V., Kibis L.S., Svintsitskiy D.A., Stonkus O.A., Boronin A.I., Chesnokov V.V., Romanenko A.I., Ismagilov Z.R., Podyacheva O.Yu. // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. 2016. V. 24. P. 520.
27. Podyacheva O.Y., Cherepanova S.V., Romanenko A.I., Kibis L.S., Svintsitskiy D.A., Boronin A.I., Stonkus O.A., Suboch A.N., Puzynin A.V., Ismagilov Z.R. // *Carbon*. 2017. V. 122. P. 475.
28. de Correa C.M. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2002. V. 185. № 1-2. P. 269.
29. Chizari K., Janowska I., Houllé M., Florea I., Ersen O., Romero T., Bernhardt P., Ledoux M.J., Pham-Huu C. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2010. V. 380. P. 72.
30. Kumar K.V., Preuss K., Guo Z.X., Titirici M.M. // *J. Phys. Chem. C*. 2016. V. 120. P. 18167.
31. Xu J., Wu F., Jiang Q., Li Y.-X. // *Catal. Sci. Technol.* 2015. V. 5. P. 447.
32. Clerici M. G. // *Kinet. Catal.* 2015. V. 56. № 4. P. 450.
33. Есипович А.Л., Белоусов А.С., Канаков Е.А., Миронова В.Ю., Рогожин А.Е., Данов С.М., Воротынцев А.В., Макаров Д.А. // *Кинетика и катализ*. 2019. Т. 60. № 1. С. 66. (Esipovich A.L., Belousov A.S., Kanakov E.A., Mironova V.Yu., Rogozhin A.E., Danov S.M., Vorotyntsev A.V., Makarov D.A. // *Kinet. Catal.* 2019. V. 16. P. 62.)
34. Kholdeeva O. A., Trukhan N. N. // *Russ. Chem. Rev.* 2006. V. 75. № 5. P. 411.
35. Bonon A.J., Mandelli D., Kholdeeva O.A., Barmatova M.V., Kozlov Y.N., Shul'pin G.B. // *Appl. Cat. A: Gen.* 2009. V. 365. № 1. P. 96.

Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes as an Effective Support for Heterogeneous Catalysts of Selective Alkene Oxidation

A. N. Suboch^{1,*}, V. Yu. Evtushok¹, L. S. Kibis¹, O. A. Kholdeeva¹, and O. Yu. Podyacheva¹

¹*Boriskov Institute of Catalysis, Lavrentiev Ave. 5, Novosibirsk, 630090 Russia*

*e-mail: arina@catalysis.ru

Nitrogen doped carbon nanotubes (N-CNTs) were synthesized with different degree of nitrogen doping. The effect of the nitrogen in N-CNTs on the hydrophilic-hydrophobic properties of carbon nanotubes and their activity in the decomposition of H₂O₂ were studied. Various approaches for surface modification of N-CNTs by alkyl groups were verified, and high resistance of N-CNTs to alkylation was found. The heterogeneous catalysts based on the polyoxometallate [PO₄{WO(O₂)₂}₄]³⁻ and N-CNTs with a low degree of nitrogen doping ≤1.8 at % were successfully synthesized. The high efficiency of the catalysts in the reactions of liquid-phase selective oxidation of alkenes using H₂O₂ as “green oxidizer” was shown and the heterogeneous nature of catalysis was confirmed.

Keywords: carbon nanotubes, nitrogen doping, polyoxometallates, alkenes, liquid-phase oxidation

УДК 547.259.2+546.98:541.128.1

ПРИЧИНЫ АНТИБАТНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ЧАСТОТЫ ОБОРОТОВ ГИДРИРОВАНИЯ НЕНАСЫЩЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ ПАЛЛАДИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА

© 2021 г. Н. И. Скрипов^а, Л. Б. Белых^{а, *}, Т. П. Стеренчук^а, А. С. Левченко^а, Ф. К. Шмидт^а

^а ФГБОУ ВО Иркутский государственный университет, ул. Карла Маркса, 1, Иркутск, 664003 Россия

*e-mail: belykh@chem.isu.ru

Поступила в редакцию 02.07.2020 г.

После доработки 15.10.2020 г.

Принята к публикации 09.11.2020 г.

Совокупностью кинетических методов и электронной микроскопии дискриминированы гипотезы о причинах антибатной зависимости частоты оборотов гидрирования ненасыщенных соединений (алкин, алкинол, олефин) от концентрации катализатора: диссоциация поликристаллических Pd–P-частиц, смещение равновесия “стабилизированный кластер – кластер + стабилизатор” и агрегирование–деагрегирование Pd–P-частиц. Установлено, что основной причиной влияния концентрации катализатора на кажущуюся частоту оборотов в диапазоне 0.125–1 ммоль/л является агрегирование–деагрегирование Pd–P-частиц в растворе. В зависимости от природы субстрата действие этого фактора на активность различно. На примере гидрирования стирола показано соответствие предложенной кинетической модели экспериментальным данным и определены константы скоростей отдельных стадий.

Ключевые слова: гидрирование, палладий, фенилацетилен, 2-метил-3-бутин-2-ол, стирол, частота оборотов

DOI: 10.31857/S045388112102009X

ВВЕДЕНИЕ

Катализаторы на основе палладия находят широкое применение в различных областях катализа, в том числе и в промышленно важных процессах – селективном гидрировании алкинов до алкенов [1–4], алкинолов до аллиловых спиртов [5–7], предотвращая их полное гидрирование до алканов или алканолов соответственно. Повышение селективности палладиевых катализаторов в хемоселективном гидрировании ацетиленовых соединений достигается различными способами. К ним относятся промотирование палладия элементами, образующими с ним сплавы (Ag, Ni, Co, Ti, Si [1, 4, 6]), добавление органических или неорганических веществ, конкурирующих с суб-

стратом за активный центр [3] или повышение электронной плотности на Pd, облегчающее десорбцию алкенов [1], например, в результате “сильного взаимодействия металл–носитель” [8]. Рост селективности в этих случаях обычно сопровождается снижением каталитической активности. В связи с новыми стандартами экологической безопасности ставится задача создания высокоселективных и более экологически чистых катализаторов, которые отвечают стратегии устойчивого развития и характеризуются разумным соотношением активности и селективности [9].

Ранее нами было показано, что применение фосфорного модификатора позволяет получать высокоэффективные в гидрировании алкинолов палладиевые катализаторы [7]. Pd–P-частицы, сохраняя высокую селективность при 96–98% конверсии субстрата, по активности в гидрировании 2-метил-3-бутин-2-ола (TOF = 2380 мин^{–1}) превосходили не только близкие по размерам нанокластеры палладия в форме куба (TOF = 918 мин^{–1}), октаэдра (TOF = 1050 мин^{–1}) и кубооктаэдра (TOF = 876 мин^{–1}) [9], но и системы циглеровского типа (TOF = 794 мин^{–1}) [7]. При выборе оптимальной концентрации катализатора было установлено, что частота оборотов растет с ее уменьшением [7].

Сокращения и обозначения: TOF – частота оборотов; ДМФА – N,N-диметилформамид; Pd(асас)₂ – бис-(ацетилацетонат) палладия; МВУ – 2-метил-3-бутин-2-ол; РА – фенилацетилен; МВЕ – 2-метил-3-бутен-2-ол; ГЖХ – газожидкостная хроматография; *r* – скорость реакции; *A* – каталитическая активность в расчете на весь палладий, ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия; *D*_{ПЭМ} – дисперсность, определенная из данных ПЭМ; *M*_{Pd} – атомная масса Pd; *A*_{Pd} – площадь поверхности атома Pd; *ρ* – плотность палладия; *N*_A – число Авогадро; *d*_{ПЭМ} – среднестатистический диаметр частиц; *S* – субстрат, *P* – продукт.

Антибатный характер зависимости между кажущейся частотой оборотов и концентрацией прекурсора ранее был описан в гидрировании алкенов под действием циглеровских систем [10, 11] и в реакции Хека [12].

Нелинейный вид зависимости скорости реакции от концентрации катализатора чаще всего связывают с ассоциацией активных комплексов переходных металлов [13] или агрегированием частиц активного компонента [11, 14]. Однако причины так называемого “гомеопатического” катализа могут быть иными [10]. В частности, авторы [12] объясняли антибатную зависимость в области низких концентраций прекурсора образованием более реакционноспособных в реакции C—C-сочетания малых кластеров Pd с незавершенной внешней оболочкой. Смещение равновесия “стабилизированный кластер — кластер + стабилизатор” при уменьшении концентрации прекурсора, в соответствии с правилом Ле-Шателье—Брауна, в сторону десорбции стабилизатора с поверхности кластера [10] или гидролиз молекул AlR_3 , выполняющих роль стабилизатора и каталитического яда, следами воды в растворителе [11], приводят к росту числа активных центров, и, как следствие этого, антибатной зависимости. Экспериментальное обоснование причин антибатной зависимости между кажущейся частотой оборотов и концентрацией катализатора на основе коллоидных растворов Pd—P-частиц в гидрировании ненасыщенных соединений представлено в настоящей работе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Растворители (бензол, N,N-диметилформамид) очищали по стандартным методикам [15]. N,N-диметилформамид (ДМФА) выдерживали над безводным сульфатом меди до получения раствора зеленого цвета с целью обезвреживания и удаления примесей аминов и дважды подвергали вакуумной разгонке (8 мм рт. ст.) при температуре не выше 42°C [15].

Для более глубокой осушки бензол дополнительно перегоняли над LiAlH_4 с использованием ректификационной колонки. Растворители хранили в атмосфере аргона в запаянных ампулах над молекулярными ситами 4A.

Белый фосфор непосредственно перед применением механически очищали от поверхностных продуктов окисления и промывали в безводном бензоле. Раствор белого фосфора в бензоле готовили и хранили в инертной атмосфере в сосуде Шленка типа “палец”, предварительно вакуумированном и заполненным аргоном.

Бис-(ацетилацетонат) палладия $\text{Pd}(\text{acac})_2$ получали согласно методике, приведенной в патен-

те [16]. Образующийся осадок желтого цвета перекристаллизовывали из ацетона.

2-Метил-3-бутин-2-ол (МБУ) фирмы “Sigma—Aldrich” (содержание более 98%) использовали без дополнительной очистки.

Фенилацетилен (РА) выдерживали в течение 2 недель над предварительно прокаленным CaCl_2 и перегоняли в вакууме (40°C/10 мм рт. ст.) [15].

Стирол очищали путем встряхивания его с 5%-ным раствором щелочи до тех пор, пока порция щелочи не становилась бесцветной. Промывали дистиллированной водой, сушили над безводным хлоридом кальция и перегоняли в вакууме (32°C/10 мм рт. ст.) [15].

Примеры проведения экспериментов

Гидрирование ненасыщенных соединений проводили в стеклянном термостатируемом сосуде типа “утка” при 30°C и начальном давлении водорода 2 атм в присутствии коллоидного раствора Pd—P-частиц, который получали следующим образом. К раствору $\text{Pd}(\text{acac})_2$ (0.00608 г, 2×10^{-5} моль) в 19 мл ДМФА, помещенному в термостатируемый сосуд “утка”, в потоке водорода добавляли по каплям 1 мл раствора фосфора в бензоле (0.6×10^{-5} моль в расчете на атомную форму фосфора) и перемешивали в течение 7 мин при комнатной температуре. Затем температуру поднимали до 80°C и перемешивали реакционную смесь в водороде в течение 40–45 мин до количественного превращения $\text{Pd}(\text{acac})_2$ при давлении 2 атм. Восстановление $\text{Pd}(\text{acac})_2$ контролировали методом УФ-спектроскопии. Коллоидный раствор черно-коричневого цвета охлаждали до 30°C. Для исследования свойств Pd—P-частиц в гидрировании ненасыщенных соединений при концентрациях катализатора 0.125, 0.25, 0.5 ммоль л^{-1} проводили разбавление предварительно сформированной каталитической системы ($C_{\text{Pd}(\text{acac})_2} = 1$ ммоль/л). Для осуществления гидрирования создавали давление водорода 2 атм. Шприцем через тефлоновую пробку с резиновой прокладкой вводили субстрат — 2-метил-3-бутин-2-ол, фенилацетилен или стирол. Гидрирование вели при интенсивном перемешивании, исключаящем протекание реакции в диффузионной области, периодически отбирая aliquоты реакционной смеси для ГЖХ-анализа.

Гидрирование ацетиленовых соединений протекает в две стадии: на первой стадии преимущественно гидрируется тройная связь, на второй стадии реакции образующийся 2-метил-3-бутен-2-ол (МВЕ) (при гидрировании МБУ) или стирол (при гидрировании фенилацетилена) восстанавливаются до насыщенного спирта или этилбензола соответственно. Количество продукта полного гидрирования (2-метилбутан-2-ола или этилбен-

зола), образующегося на первой стадии гидрирования, не превышало 4–5%. Учитывая этот факт, скорость реакции r (моль H_2 /мин) на каждой стадии определяли из кинетической кривой следующим образом. Скорость гидрирования МВУ (или РА) до 2-метил-3-бутен-2-ола (или стирола) рассчитывали по тангенсу угла наклона прямых участков кинетических кривых в диапазоне поглощения водорода 0.1–0.3 моль H_2 на моль МВУ (РА). Скорость гидрирования МВЕ (или стирола) до насыщенного спирта (или этилбензола) вычисляли по тангенсу угла наклона прямых участков кинетических кривых в диапазоне поглощения водорода 1.1–1.3 моль H_2 на моль МВУ (РА).

Расчет частоты оборотов (TOF) Pd–P-частиц проводили по формулам (1)–(3):

$$TOF = \frac{A}{D_{ПЭМ}}, \quad (1)$$

где A — каталитическая активность в расчете на весь палладий (моль_{субстрата}/(моль_{Pd} общий мин)); $D_{ПЭМ}$ — дисперсность, определенная из данных просвечивающей электронной микроскопии.

$$D_{ПЭМ} = \frac{6M_{Pd}}{\rho_{Pd} \times d_{ПЭМ} \times A_{Pd} \times N_A}, \quad (2)$$

где M_{Pd} и A_{Pd} — атомная масса Pd (г/моль) и площадь поверхности атома Pd ($m^2_{Pd\text{ поверх}}/атом_{Pd\text{ поверх}}$) соответственно, ρ — плотность палладия, N_A — число Авогадро, $d_{ПЭМ}$ — среднеповерхностный диаметр частиц.

$$d_{ПЭМ} = \frac{\sum_i n_i d_i^3}{\sum_i n_i d_i^2}, \quad (3)$$

где n_i — число частиц с диаметром d_i .

Методы исследования

УФ-спектры растворов на стадии формирования катализатора снимали на спектрофотометре СФ-2000 (Россия) в кварцевых кюветках с толщиной поглощающего слоя 0.1 см. Контроль за превращением $Pd(acac)_2$ проводили по полосе поглощения 330 нм ($\epsilon_{330} = 10630 \text{ л см}^{-1} \text{ моль}^{-1}$).

ГЖХ-анализ продуктов гидрирования выполняли на хроматографе Кристалл 5000 (“Хроматэк”, Россия), снабженном капиллярной колонкой длиной 30 м (фаза — 5% дифенил, 95% диметилполисилфениленсилоксан) и пламенно-ионизационным детектором (ДИП) по методу внутреннего стандарта, используя температурное программирование: 100°C (1.5 мин), 270°C (10 мин), скорость нагрева 30°/мин. Давление газа-носителя (азот) — 20 кПа.

Снимки ПЭМ получали на электронном микроскопе LEO 906E (“Carl Zeiss”, Германия) с

ускоряющим напряжением 120 кВ. Каплю полученного реакционного раствора наносили на науглероженную медную сеточку, высушивали в боксе в инертной атмосфере при комнатной температуре. Для нахождения среднего размера обрабатывали участок, содержащий не менее 150–200 частиц.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимость частоты оборотов от концентрации Pd–P-частиц изучена на примере гидрирования трех модельных субстратов: фенилацетилена, 2-метил-3-бутин-2-ола и стирола. При разбавлении коллоидного раствора катализатора от 1 до 0.125 ммоль/л частота оборотов (TOF) в гидрировании фенилацетилена возрастала в 1.5 раза (рис. 1, кривая 1), а в гидрировании 2-метил-3-бутин-2-ола — в 1.7 раза (рис. 1, кривая 2). Наибольшие изменения частоты оборотов от концентрации Pd–P-катализатора для рассматриваемых субстратов наблюдался в гидрировании стирола (рис. 1, кривая 3) — рост TOF в этом же диапазоне концентраций Pd–P-частиц (0.125–1 ммоль/л) достигал двукратной величины (рис. 1, кривая 3). Изменение TOF выходит за рамки ошибки экспериментов, относительное отклонение которых не превышает 5–6%.

Исходя из основных положений теории о гетерогенно-каталитических процессах, истинная частота оборотов, рассчитанная на долю активных центров, должна оставаться постоянной величиной и не зависеть от концентрации катализатора [17, 18]. Причины так называемого “гомеопатического” катализа могут быть различны [10]. Для небольшого числа процессов, объединенных в группу размерно-чувствительных реакций, к которым относится гидрирование терминальных алкинов [19, 20] и алкинолов [9], наблюдается зависимость частоты оборотов, рассчитанной на все поверхностные атомы, от размера частиц активного компонента. Но в рассматриваемом случае антибатная зависимость частоты оборотов от концентрации катализатора не связана с размерным эффектом. Во-первых, для гидрирования терминальных алкинов характерен отрицательный размерный эффект [3]. Во-вторых, гидрирование стирола не относится к размерно-чувствительным процессам [21].

При протекании реакции в кинетической области рост частоты оборотов реакции с уменьшением концентрации катализатора указывает на увеличение числа активных центров или на формирование более реакционноспособных частиц. Для экспериментального обоснования зависимости частоты оборотов реакции от концентрации Pd–P-частиц методом ПЭМ были определены размеры Pd–P-частиц при различных концентрациях (рис. 2).

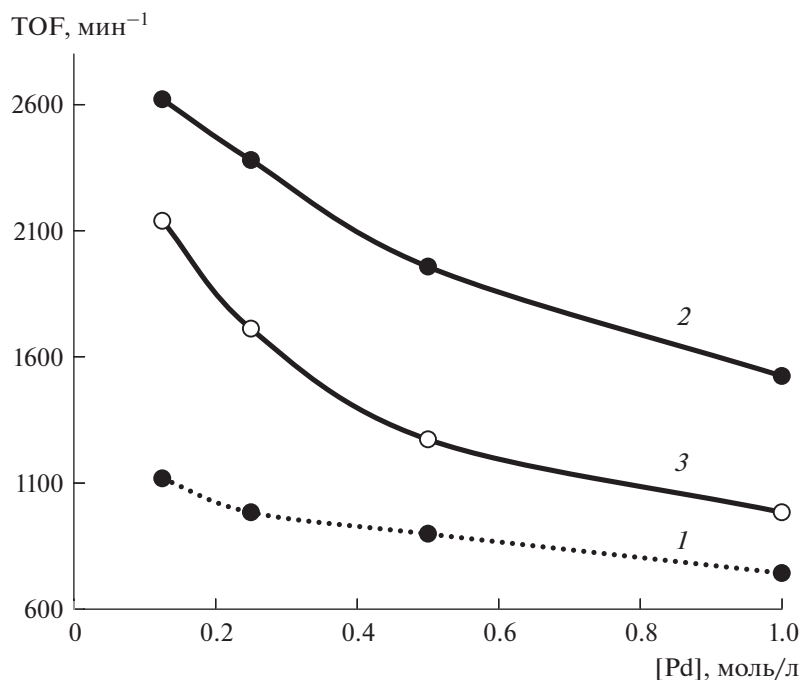
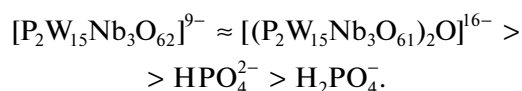


Рис. 1. Зависимость частоты оборотов гидрирования фенилацетилена (1), 2-метил-3-бутин-2-ола (2) и стирола (3) от концентрации палладий-фосфорного катализатора. Условия реакции: $P : Pd = 0.3$, $[PA] = 0.68$ моль/л, $[MBY] = 0.65$ моль/л, $[стирол] = 0.79$ моль/л, $T = 30^\circ\text{C}$, $P(H_2) = 2$ атм, растворитель – ДМФА, 10 мл.

Средний диаметр Pd–P-частиц составляет 5.9 ± 1.1 нм ($[Pd] = 1$ ммоль/л), 6.23 ± 1.12 нм ($[Pd] = 0.5$ ммоль/л), 6.17 ± 1.16 нм ($[Pd] = 0.25$ ммоль/л) и 6.29 ± 0.86 нм ($[Pd] = 0.125$ ммоль/л). Близкие значения среднего размера Pd–P-частиц в диапазоне концентраций от 1 до 0.125 ммоль/л позволяют исключить из рассмотрения диссоциацию поликристаллических Pd–P-частиц на более мелкие фрагменты или переход палладия с поверхности частиц в раствор при разбавлении катализатора растворителем (ДМФА).

Ранее нами было показано [22], что Pd–P-наночастицы стабилизированы аммонийными солями фосфорной или фосфористой кислот, которые образуются на стадии формирования катализатора. В соответствии с теорией ДЛФО (теория Дерягина, Ландау, Фервея, Овербека) [23] в качестве потенциалопределяющих ионов выступают анионы фосфорной и фосфористой кислот, а противоионами являются катионы диметиламмония. Поэтому из общего числа причин антибатной зависимости нельзя исключать увеличение числа активных центров при разбавлении раствора катализатора в результате смещения равновесия “катализатор–стабилизатор” в соответствии с правилом Ле-Шателье–Брауна. В случае сильного стабилизатора его конкуренция с субстратом за активный центр должна ингибиро-

вать протекание реакции гидрирования с ростом концентрации стабилизатора. Для проверки данной гипотезы проведены каталитические эксперименты на примере гидрирования стирола в присутствии различных количеств $(NH_4)_2HPO_4$. Оказалось, что введение небольших количеств гидрофосфата аммония не только не уменьшает, но наоборот, увеличивает частоту оборотов реакции гидрирования стирола (рис. 3). В то же время в присутствии эквимольных количеств хлорида аммония наблюдалось практически полное подавление каталитической активности. Следовательно, анионы фосфорных кислот, в отличие от хлорид-аниона, не относятся к сильным стабилизаторам (каталитическим ядам) Pd–P-наночастиц. Этот вывод согласуется с результатами авторов [23], согласно которым по стабилизирующей способности нанокластеров иридия анионы располагаются в следующий ряд:



Таким образом, смещение равновесия “стабилизированный кластер – кластер + стабилизатор” в соответствии с правилом Ле-Шателье–Брауна можно исключить из числа основных рассматриваемых причин роста кажущейся частоты оборотов при уменьшении концентрации колло-

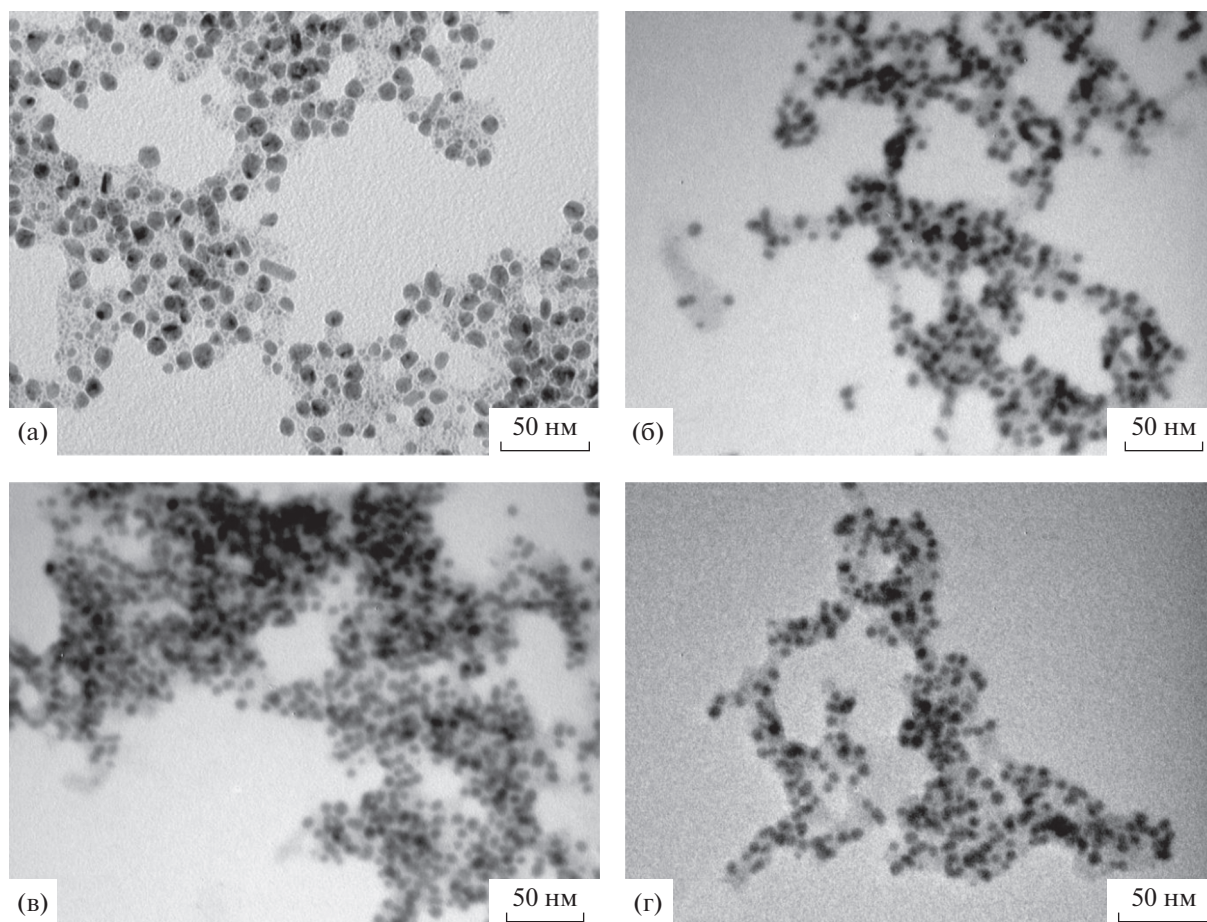
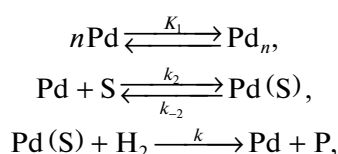


Рис. 2. ПЭМ-снимки Pd–P-частиц (P : Pd = 0.3), полученных при концентрации Pd(асас)₂ равной 1 (а), 0.5 (б), 0.25 (в) и 0.125 (г) ммоль/л.

идного раствора Pd–P-частиц. Наблюдаемые на ПЭМ-снимках рыхлые ветвистые структуры, образующиеся в результате агрегирования Pd–P-частиц, также согласуются со слабой стабилизирующей способностью гидрофосфат-анионов (рис. 2). Однако нельзя однозначно сказать, когда образовались эти структуры: в растворе при формировании Pd–P-частиц или на стадии пробоподготовки (высушивания) к анализу методом электронной микроскопии. Поэтому влияние ассоциации Pd–P-частиц в растворе с ростом их концентрации на частоту оборотов гидрирования ненасыщенных соединений было рассмотрено с использованием кинетического подхода на примере следующей кинетической модели:



где S — субстрат, P — продукт.

Ранее такая кинетическая модель была предложена для гидрирования фенилацетилена под действием полядерных комплексов палладия с фосфидными и фосфиниденовыми лигандами [24]. Возможность описания гидрирования МВУ под действием Pd–P-частиц в рамках механизма Ленгмюра–Хиншельвуда показана в работе [7].

Скорость реакции (r) и общая концентрация палладия (Pd_0) в каталитической системе могут быть представлены уравнениями (4) и (5) соответственно:

$$r = k[\text{Pd}(\text{S})][\text{H}_2], \quad (4)$$

$$[\text{Pd}_0] = [\text{Pd}] + [\text{Pd}(\text{S})] + n[\text{Pd}_n]. \quad (5)$$

Исходя из принципа квазиравновесия и квазистационарных концентраций, концентрации палладия в виде ассоциатов $[\text{Pd}_n]$, в свободном виде $[\text{Pd}]$ и промежуточного соединения $[\text{Pd}(\text{S})]$ будут равны:

$$[\text{Pd}_n] = K_1[\text{Pd}]^n, \quad (6)$$

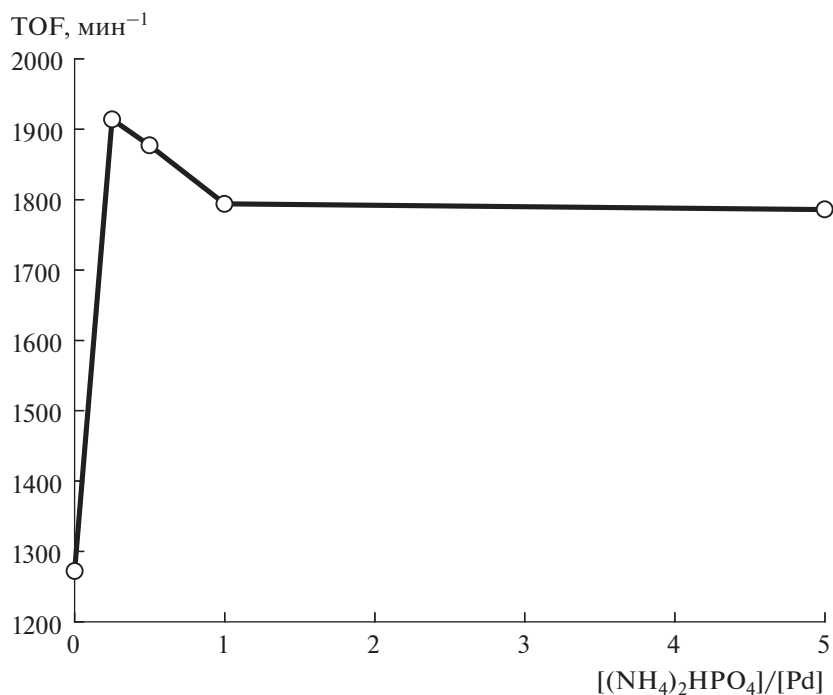


Рис. 3. Влияние добавок $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ на частоту оборотов гидрирования стирола в присутствии Pd–P-частиц (P : Pd = 0.3). Условия реакции: $[\text{Pd}] = 0.5$ ммоль/л, $[\text{стирол}] = 0.79$ моль/л, $T = 30^\circ\text{C}$; $P(\text{H}_2) = 2$ атм, растворитель – ДМФА.

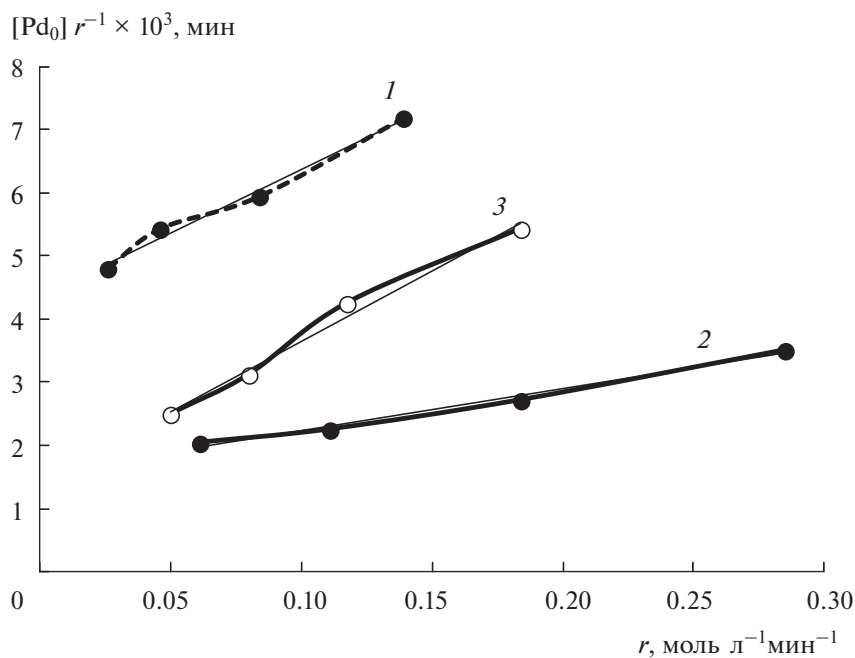


Рис. 4. Линеаризация зависимости $\frac{[\text{Pd}_0]}{r} = f(r^{n-1})$ в случае гидрирования фенилацетилена (1), 2-метил-3-бутин-2-ола (2) и стирола (3) при $n = 2$.

$$[\text{Pd}(\text{S})] = \frac{k_2[\text{Pd}][\text{S}]}{k_{-2} + k[\text{H}_2]} = \frac{r}{k[\text{H}_2]}, \quad (7)$$

$$[\text{Pd}] = \frac{r(k_{-2} + k[\text{H}_2])}{k_2k[\text{S}][\text{H}_2]}. \quad (8)$$

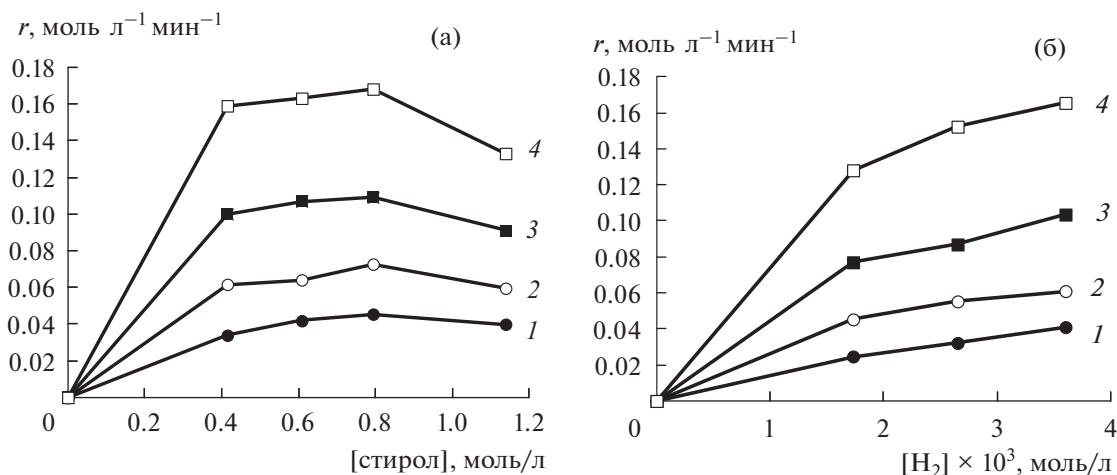


Рис. 5. Зависимость скорости гидрирования стирола в присутствии Pd–P-частиц от концентрации стирола (а) и водорода (б). Условия реакции: $T = 30^\circ\text{C}$; $P(\text{H}_2) = 2 \text{ атм}$ (а); $T = 30^\circ\text{C}$; $[\text{S}] = 0.79 \text{ моль/л}$ (б). $[\text{Pd}] = 0.125$ (1), 0.25 (2), 0.5 (3) и 1.0 (4) ммоль/л; растворитель – ДМФА, 10 мл.

Тогда выражение для скорости реакции в неявном виде может быть представлено следующим образом:

$$\frac{[\text{Pd}_0]}{r} = \frac{(k_{-2} + k[\text{H}_2]) + k_2[\text{S}]}{k_2k[\text{S}][\text{H}_2]} + nK_1 \left(\frac{k_{-2} + k[\text{H}_2]}{k_2k[\text{S}][\text{H}_2]} \right)^n r^{n-1}. \quad (9)$$

Величины, обозначенные через a и b , представляют собой константы:

$$\frac{(k_{-2} + k[\text{H}_2]) + k_2[\text{S}]}{k_2k[\text{S}][\text{H}_2]} = a, \\ nK_1 \left(\frac{k_{-2} + k[\text{H}_2]}{k_2k[\text{S}][\text{H}_2]} \right)^n = b.$$

Следовательно, выражение (9) для скорости реакции в неявном виде является уравнением прямой (10):

$$\frac{[\text{Pd}_0]}{r} = a + br^{n-1}. \quad (10)$$

Для проверки гипотезы — проявление антибатной зависимости между частотой оборотов и концентрацией катализатора как результата дезагрегирования Pd–P-частиц — были построены зависимости $\frac{[\text{Pd}_0]}{r} = f(r^{n-1})$. Зависимости $\frac{[\text{Pd}_0]}{r} = f(r^{n-1})$ для всех трех субстратов (стирол, фенилацетилен, 2-метил-3-бутин-2-ол) линеаризуются при $n = 2$ в диапазоне концентраций катализатора 0.125–1 ммоль/л с коэффициентами корреляции, равными 0.9939, 0.9874 и 0.9884 соответственно (рис. 4).

Дополнительная проверка адекватности предложенной кинетической модели проведена на

примере гидрирования стирола. На рис. 5 представлены кинетические кривые, полученные при варьировании концентрации стирола, катализатора и давления водорода. Экспериментальные данные линеаризуются в координатах $\frac{[\text{Pd}_0]}{r} = f(r^{n-1})$ при $n = 2$ (табл. 1). Линейная зависимость $a_{i(\text{S})} = f(1/[\text{S}])$ и $a_{i(\text{H}_2)} = f(1/[\text{H}_2])$ свидетельствует о формальном соответствии предложенной схемы наблюдаемым кинетическим закономерностям и позволяет определить константы скоростей отдельных стадий (рис. 6). Из значения отрезка, отсекаемого прямой $a_{i(\text{S})} = f(1/[\text{S}])$ на оси ординат, рассчитана константа скорости третьей стадии (k), которая составила $1.75 \times 10^5 \text{ л моль}^{-1} \text{ мин}^{-1}$:

$$a_{i(\text{S})} = \frac{1}{k[\text{H}_2]} + \frac{k_{-2} + k[\text{H}_2]}{k \times k_2[\text{H}_2][\text{S}]}.$$

Отрезок, отсекаемый прямой $a_{i(\text{H}_2)} = f(1/[\text{H}_2])$ на оси ординат, позволяет рассчитать константу

Таблица 1. Параметры прямой a и b уравнения (9)

Условия экспериментов		$a \times 10^3$	$b \times 10^3$	η
$P(\text{H}_2)$, МПа	$[\text{стирол}]$, моль/л			
0.202	0.4156	2.780	29.235	0.9924
0.202	0.6089	2.4231	24.795	0.9948
0.202	0.7934	2.2327	21.144	0.9965
0.202	1.138	1.9131	32.742	0.9635
0.165	0.7934	3.2718	23.026	0.9272
0.125	0.7934	4.4766	23.493	0.9996

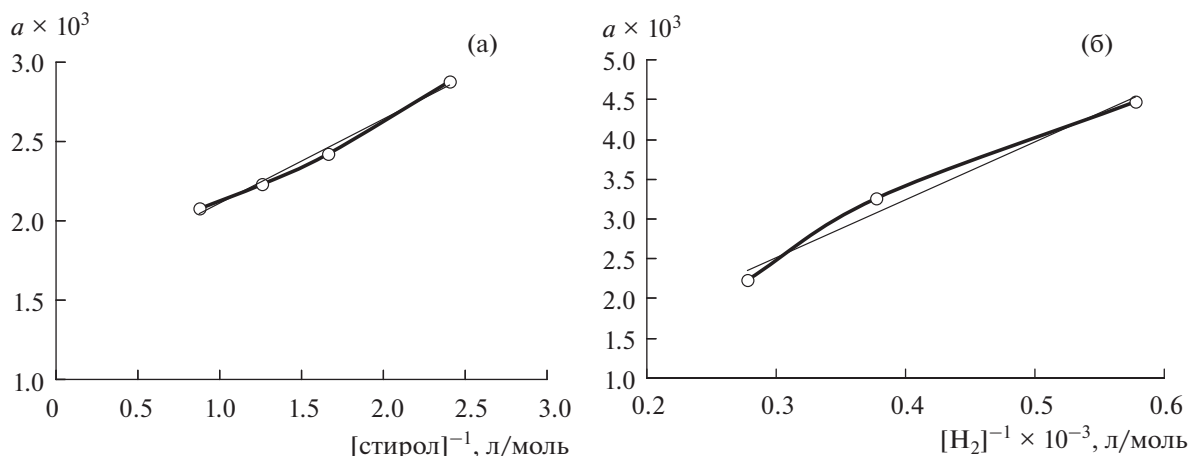


Рис. 6. Зависимость параметра a прямой $\frac{[\text{Pd}_0]}{r} = f(r^{n-1})$ от $1/[\text{S}]$ (а) и $1/[\text{H}_2]$ (б). Условия реакции: $[\text{H}_2] = 3.6$ ммоль/л (а); $[\text{S}] = 0.79$ моль/л (б).

скорости второй стадии (k_2), а тангенс угла наклона — константу скорости k_{-2} :

$$a_{i(\text{H}_2)} = \frac{1}{k_2[\text{S}]} + \frac{k_{-2} + k_2[\text{S}]}{k \times k_2[\text{S}]} \frac{1}{[\text{H}_2]}.$$

Константы скорости k_2 и k_{-2} равны 3.76×10^3 л моль $^{-1}$ мин $^{-1}$ и 6.18×10^2 мин $^{-1}$ соответственно. Константа равновесия первой стадии K_1 (константа агрегирования), рассчитанная из уравнения

$$nK_1 \left(\frac{k_{-2} + k[\text{H}_2]}{k_2k[\text{S}][\text{H}_2]} \right)^n = b,$$

составляет 1.21×10^4 л моль $^{-1}$.

Кинетическое описание гидрирования стирола в присутствии каталитической системы на основе Pd–P-частиц подтверждает ассоциацию активных в гидрировании частиц палладия с образованием менее активных в гидрировании форм с ростом концентрации катализатора и согласуется с предложенной причиной антибатной зависимости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в отличие от систем циглеровского типа, в которых сокатализатор (AlEt_3) выступает в роли восстановителя, стабилизатора и сильного каталитического яда [10, 11, 25], основной причиной зависимости кажущейся частоты оборотов от концентрации катализатора является диссоциация агрегатов Pd–P-частиц при разбавлении в результате адсорбции молекул растворителя и/или субстратов. В зависимости от природы субстрата действие этого фактора на активность различно.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено в рамках базовой части государственного задания в сфере научной деятельности Минобрнауки России (Соглашение № 075-03-2020-176/3; код проекта в Парусе 8: FZZE-2020-0022). Электронные снимки получены на электронном микроскопе центра коллективного пользования Лимнологического института СО РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Николаев С.А., Занавескин Л.Н., Смирнов В.В., Аверьянов В.А., Занавескин К.Л. // Успехи химии. 2009. Т. 78. № 3. С. 248. (Nikolaev S.A., Zhanaveskin L.N., Smirnov V.V., Averyanov V.A., Zhanaveskin K.L. // Russ. Chem. Rev. 2009. V. 78. P. 231.)
2. Stolarov I.P., Yakushev I.A., Churakov A.V., Cherkashina N.V., Smirnova N.S., Khranov E.V., Zubavichus Y.V., Khrustalev V.N., Markov A.A., Klyagina A.P., Kornev A.B., Martynenko V.M., Gekhman A.E., Vargaftik M.N., Moiseev I.I. // Inorg. Chem. 2018. V. 57. № 18. P. 11482.
3. Vile G., Albani D., Almora-Barrios N., Lopez N., Perez-Ramirez J. // ChemCatChem. 2016. V. 8. P. 21.
4. McCue A.J., Anderson J.A. // Front. Chem. Sci. Eng. 2015. V. 9. № 2. P. 142.
5. Nikoshvili L., Bykov A., Khudyakova T., LaGrange T., Héroguel F., Luterbacher J.S., Matveeva V.G., Sulman E.M., Dyson P.J., Kiwi-Minsker L. // Ind. Eng. Chem. Res. 2017. V. 56. P. 45.
6. Johnston S.K., Cherkasov N., Pérez-Barrado E., Aho A., Murzin D.Y., Ibhaddon A.O., Francesconi M.G. // Appl. Catal. A: Gen. 2017. V. 544. P. 40.

7. Скрипов Н.И., Белых Л.Б., Стеренчук Т.П., Гвоздовская К.Л., Жердев В.В., Дашабылова Т.М., Шмидт Ф.К. // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 4. С. 526.
8. Gong T., Huang Yu, Qin L., Zhang W., Li J., Hui L., Feng H. // Appl. Surf. Sci. 2019. V. 495. P. 143495.
9. Crespo-Quesada M., Yarulin A., Jin M., Xia Y., Kiwi-Minsker L. // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. P. 12787.
10. Crooks A.B., Yih K.-H., Li L., Yang J.C., Ozkar S., Finke R.G. // ACS Catal. 2015. V. 5. № 6. P. 3342.
11. Shmidt F.K., Nindakova L.O., Shainyan B.A., Saraev V.V., Chipanina N.N., Umanetz V.A. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2005. V. 235. № 1–2. P. 161.
12. Schmidt A.F., Smirnov V.V. // Top. Catal. 2005. V. 32. № 1–2. P. 71.
13. Sanchez-Delgado R.A., Andriollo A., Puga J., Martin G. // Inorg. Chem. 1987. V. 26. № 12. P. 1867.
14. Widegren J.A., Finke R.G. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2003. V. 198. № 1–2. P. 317.
15. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. Москва: Мир, 1976. 572 с. (Gordon A.J., Ford R.A. The Chemist's Companion; Wiley & Sons: NY, 1972.)
16. Matthews J.C., Nashua N.H., Wood L.L. USA, Patent 3474464, 1969.
17. Crespo-Quesada M., Yoon S., Jin M., Xia Y., Weidenkaff A., Kiwi-Minsker L. // ChemCatChem. 2014. V. 6. № 3. P. 767.
18. Markov P.V., Mashkovsky I.S., Bragina G.O., Warna J., Gerasimov E.Yu., Bukhtiyarov V.I., Stakheev A.Yu., Murzin D.Yu. // Chem. Eng. J. 2019. V. 358. P. 520.
19. Ярулин А.Э., Креспо-Кесада М.Р., Егорова Е.В., Куви-Минскер Л.Л. // Кинетика и катализ. 2012. Т. 53. № 2. С. 263. (Yarulin A.E., Crespo-Quesada R.M., Egorova E.V., Kiwi-Minsker L.L. // Kinet. Catal. 2012. V. 53. № 2. P. 253.)
20. Ruta M., Semagina N., Kiwi-Minsker L. // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. № 35. P. 13635.
21. Hu J., Zhou Z., Zhang R., Li L., Cheng Z. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2014. V. 381. P. 61.
22. Белых Л.Б., Скрипов Н.И., Стеренчук Т.П., Акимов В.В., Таусон В.Л., Шмидт Ф.К. // Журн. общей химии. 2016. Т. 86. № 9. С. 1454. (Belykh L.B., Skripov N.I., Sterenchuk T.P., Akimov V.V., Tauson V.L., Schmidt F.K. // Russ. J. Gen. Chem. 2016. V. 86. № 9. P. 2022.)
23. Ott L.S., Finke R.G. // Coord. Chem. Rev. 2007. V. 251. № 9–10. P. 1075.
24. Миронова Л.В., Белых Л.Б., Усова И.В., Шмидт Ф.К. // Кинетика и катализ. 1985. Т. 26. № 2. С. 469. (Mironova L.V., Belykh L.B., Usova I.V., Shmidt F.K. // Kinet. Catal. 1985. V. 26. № 2. P. 413.)
25. Шмидт Ф.К., Титова Ю.Ю., Белых Л.Б. // Кинетика и катализ. 2015. Т. 56. № 5. С. 582. (Shmidt F.K., Titova Yu.Yu., Belykh L.B. // Kinet. Catal. 2015. V. 56. № 5. P. 574.)

Reasons of Inverse Dependence of the Turnover Frequency of Hydrogenation of Unsaturated Compounds on Palladium Catalyst Concentration

N. I. Skripov¹, L. B. Belykh^{1,*}, T. P. Sterenchuk¹, A. S. Levchenko¹, and F. K. Schmidt¹

¹Irkutsk State University, K. Marx, 1, Irkutsk, 664003 Russia

*e-mail: belykh@chem.isu.ru

The combination of kinetic methods and electron microscopy made it possible to discriminate hypotheses about the reasons for the inverse dependence of the hydrogenation rate of unsaturated compounds (alkyne, alkynol, alkene) on the catalyst concentration: dissociation of polycrystalline Pd–P nanoparticles, the equilibrium shift (stabilized cluster – cluster + stabilizer), and aggregation–disaggregation of Pd–P nanoparticles. It was found that the main reason for the effect of the catalyst concentration on the apparent turnover frequency in the range of 0.125–1 mmol/L is the aggregation–disaggregation of Pd–P particles in solution. Depending on the substrate nature, the effect of this factor on the activity is different. The correspondence of the proposed kinetic model to experimental data was shown by the example of styrene hydrogenation, the rate constants of individual stages were determined.

Keywords: hydrogenation, palladium, phenylacetylene, 2-methyl-3-butyne-2-ol, styrene, turnover frequency

УДК 547:546.98:541.128

ИССЛЕДОВАНИЕ СТАДИИ АКТИВАЦИИ АЛКЕНА В УСЛОВИЯХ “БЕЗЛИГАНДНОГО” КАТАЛИЗА РЕАКЦИИ МИЦОРОКИ–ХЕКА С НЕРЕАКЦИОННОСПОСОБНЫМИ АРИЛХЛОРИДАМИ

© 2021 г. А. А. Курохтина^а, Е. В. Ларина^а, Е. В. Видяева^а, Н. А. Лагода^а, А. Ф. Шмидт^{а, *}

^а ФГБОУ ВО Иркутский государственный университет, химический факультет,
ул. К. Маркса, 1, Иркутск, 664003 Россия

*e-mail: aschmidt@chem.isu.ru

Поступила в редакцию 08.07.2020 г.

После доработки 24.08.2020 г.

Принята к публикации 22.10.2020 г.

В работе представлены результаты кинетического исследования характера (быстрый или медленный) стадии активации алкена в каталитическом цикле реакции Мицороки–Хека с нереакционноспособными арилхлоридами в присутствии так называемой “безлигандной” каталитической системы на основе палладия. С помощью анализа интегральных кинетических зависимостей расхода двух конкурирующих алкенов в их реакции с арилхлоридом показано, что алкены участвуют в быстрой стадии каталитического цикла.

Ключевые слова: реакция Мицороки–Хека, арилхлориды, палладий, кинетика, механизм

DOI: 10.31857/S0453881121020052

ВВЕДЕНИЕ

Катализируемая соединениями палладия реакция Мицороки–Хека представляет собой инструмент тонкого органического синтеза, широко применяемый в современной малотоннажной химической промышленности [1, 2]. При этом область исследований, связанная с установлением фундаментальных особенностей функционирования каталитических систем этого процесса, активно развивается в течение последних 20–25 лет. С одной стороны, эти многолетние исследования, безусловно, являются успешными. На сегодняшний день можно уверенно говорить об установлении ключевых особенностей функционирования как основного каталитического цикла, так и сопряженных с ним процессов формирования и дезактивации каталитически активных соединений в реакциях с относительно реакционноспособными арилиодидами и арилбромиды [3–5]. С другой стороны, в случае наименее реакционноспособных, но при этом наиболее доступных в ряду арилгалогенидов субстратов — арилхлоридов — утверждать существование определенной единой точки зрения на механизм реакции Мицороки–Хека к настоящему моменту не представляется возможным в силу отсутствия систематических исследований реакции с арилхлоридами. Многими

исследователями “по умолчанию” принимается идентичность процессов внутри и за пределами каталитического цикла для всех типов арилгалогенидов, хотя в литературе существуют свидетельства, как минимум, различного состава активных частиц палладия, активирующих арилиодида, арилбромиды и арилхлориды [6]. Существующий дефицит данных, в том числе об особенностях процессов формирования и дезактивации каталитически активных соединений, которые, как известно, могут оказывать определяющую роль в функционировании каталитических систем [7], создает дополнительные трудности в исследовании механизма реакции Мицороки–Хека. Однако уже сейчас можно констатировать, что отсутствие серьезных прорывов в решении проблемы активации арилхлоридов указывает на то, что реакции с ними имеют некие принципиальные отличия от реакций с арилиодидами и арилбромиды. Это не позволяет добиться успеха в конверсии арилхлоридов путем применения методов, разработанных ранее и неоднократно апробированных на более реакционноспособных субстратах (см., например, [8, 9]). Сформировавшаяся несколько лет назад точка зрения о том, что существующие трудности с активацией арилхлоридов в реакции Мицороки–Хека обусловлены резким падением скорости стадии их окислительного присоединения, лимитирующей протекание всей каталитической реакции из-за роста энергии

Сокращения и обозначения: ДМФА — N,N-диметилформамид.

связи в ряду $C-I < C-Br \ll C-Cl$ [10, 11], до сих пор принимается верной “по умолчанию” без получения каких-либо экспериментальных подтверждений подавляющим большинством исследователей за небольшим исключением [12, 13]. Следует отметить, что аналогичные объяснения пониженной реакционной способности арилбромидов в сравнении с арилиодидами долгое время были доминирующими при интерпретации экспериментальных данных сравнительных экспериментов в реакциях с арилиодидами и арилбромидами. Однако было однозначно показано, что и в случае арилиодидов, и при использовании арилбромидов стадия окислительного присоединения арилгалогенида не является скоростью определяющей в каталитическом цикле реакции Мицороки–Хека [3, 14], а также родственных процессов сочетания арилгалогенидов, включая реакцию так называемого прямого арилирования гетероароматических соединений [15]. С предположением о быстром характере стадии окислительного присоединения согласуются хоть и немногочисленные, но заслуживающие внимания данные об относительно небольшой величине ее активационных барьеров в случае арилхлоридов в условиях реакции Мицороки–Хека, оцененных квантово-химическими методами, в совокупности с экспери-

ментальными данными, указывающими, по мнению авторов, на то, что скорость реакции определяется отличной от окислительного присоединения элементарной стадией каталитического цикла [12]. Поэтому, на наш взгляд, выяснение скоростью определяющих стадий каталитического цикла реакции Мицороки–Хека с малореакционноспособными арилхлоридами в специальных экспериментах без использования аналогий с реакциями арилбромидов и арилиодидов является абсолютно необходимым. Следует отметить, что активация всех типов арилгалогенидов (иодидов, бромидов и хлоридов) в каталитическом цикле реакции Мицороки–Хека путем их окислительного присоединения к частицам нольвалентного палладия (схема 1, стадия А) не вызывает сомнения и является довольно хорошо изученной экспериментально в модельных условиях [6, 16–20], реальных каталитических условиях для арилиодидов и арилбромидов [21, 22], а также с применением методов квантово-химического моделирования [12, 23]. В то же время экспериментальные исследования природы стадии активации алкена проводились только с использованием модельных условий (т.е. при низких соотношениях субстрат/катализатор [24], либо при частичном исключении компонентов реакционной системы [16]).

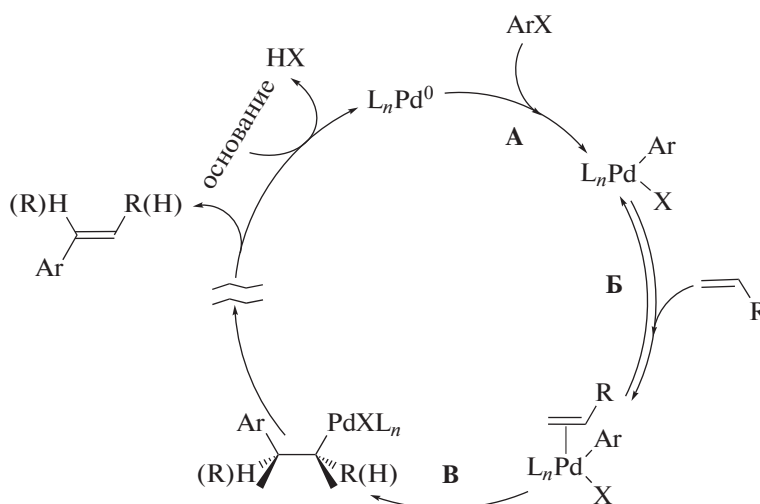


Схема 1. Общепринятая схема механизма реакции Мицороки–Хека.

Учитывая значительно меньший объем накопленного экспериментального материала по исследованию стадий активации алкенов в сравнении со стадией активации арилгалогенидов, предсказать характер влияния смены природы арилирующего реагента на эту стадию не представляется возможным. Даже в самом простом случае принципиальной неизменности механизма этой элементарной стадии смена галогенидного противоиона в интермедиате $ArPdX$ (схема 1, стадия Б), оче-

видно, способна оказать значительное влияние на величину скорости его реакции с алкеном. Безусловно, надежные выводы о быстром или скоростью определяющем характере той или иной элементарной стадии могут быть сделаны только на основе исследования реакции в условиях реального каталитического процесса (присутствие всех компонентов каталитической системы, высокое соотношение субстрат/катализатор). В связи с этим целью настоящей работы являлось экспери-

ментальное установление характера (быстрый или медленный) стадии активации алкена в условиях “безлигандного” катализа реакции Мицороки–Хека (т.е. при отсутствии в реакционной системе добавок фосфиновых, аминовых, карбеновых или иных сильных органических лигандов) при использовании арилхлоридов в качестве арилирующих реагентов. Для этого нами был применен простой кинетический подход, предполагающий анализ интегральных кинетических кривых, описывающих расходование двух алкенов в условиях их конкуренции [25]. Ранее с помощью этого подхода было показано, что в реакции Мицороки–Хека с арилбромидами, а также ангидридами ароматических кислот в условиях применения “безлигандных” и фосфинсодержащих каталитических систем алкены участвуют в быстрой стадии каталитического цикла [25, 26]. Для проверки сохранения этой закономерности механизма реакции в условиях использования арилхлоридов данный метод применен впервые в ходе настоящего исследования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пробы реакционной смеси анализировали на газожидкостном хроматографе Кристалл 5000 (“Хроматэк”, Россия, ДИП, колонка НР-5 15 м) и хромато-масс-спектрометре GCMS-QP2010 Ultra (“Shimadzu”, Япония) с ионизацией электронным ударом (энергия ионизации – 70 эВ, колонка GsBP-5MS размером 0.25 мкм × 0.25 мм × 30 м, газ-носитель – гелий) с программированным нагревом от 100 до 250°C. Полученные масс-спектры сравнивали с библиотечными (библиотеки сравнения Wiley, NIST, NIST05). Количественный состав проб вычисляли методом внутреннего стандарта (внутренний стандарт – нафталин) с применением калибровки по аутентичным образцам.

Каталитические эксперименты

Все эксперименты проводили без использования инертной атмосферы на воздухе. В круглодонный стеклянный реактор, снабженный резиновой мембраной и магнитной мешалкой, при комнатной температуре помещали 4-хлорацетофенон (7.5 ммоль), конкурирующие стирол и *n*-бутилакрилат (по 1.25 или 0.625 ммоль каждого), NaOAc в качестве основания (3.25 ммоль), нафталин (0.5 ммоль) в качестве внутреннего стандарта и смесь ДМФА–NBu₄Br (2.4 мл/2.5 г) в качестве растворителя. Далее реактор помещали в предварительно нагретую до 140 или 160°C масляную баню при перемешивании (477.5 об/мин). Реакцию

начинали, вводя в нагретый реактор с помощью шприца раствор PdCl₂ в ДМФА (0.01 ммоль, 50 мкл раствора концентрации 0.2 М). Пробы реакционной смеси для хроматографического анализа периодически отбирали из реактора с помощью шприца с металлической иглой. Каждый эксперимент проводили 3 раза для проверки воспроизводимости. Скорости расходования субстратов определяли по разности их концентраций в последовательно отбираемых пробах реакционной смеси. Материальный баланс по реагентам оценивали в каждой из проб с помощью ГЖХ. В качестве побочного продукта наблюдалось образование ацетофенона в результате восстановления 4-хлорацетофенона (до 0.5% от исходного количества арилхлорида).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящий момент считается, согласно общепринятой схеме механизма каталитического цикла реакции Мицороки–Хека (схема 1), что активация алкенов осуществляется в стадии их координации с интермедиатом типа AgPdX (стадия Б), формирующимся в результате окислительного присоединения арилгалогенида к Pd(0) (стадия А), с последующим их внедрением по связи Pd–Ag и образованием σ-комплекса (стадия В) [3]. Соответственно, использование пары конкурирующих алкенов в реакции Мицороки–Хека позволяет исследовать свойства стадий координации и внедрения, определяющих селективность по конкурирующим алкенам. Следует, тем не менее, отметить, что результаты применения используемого нами подхода (краткое обоснование которого будет дано ниже) позволяют сделать вывод о быстром или медленном характере стадий активации конкурирующих субстратов вообще без каких-либо предварительных предположений об их природе. Единственным необходимым условием для корректности этого вывода является одинаковая природа стадии активации двух конкурирующих субстратов и идентичность механизмов превращения конкурирующих субстратов в конкурирующих каталитических циклах, что в случае использования пары близких по свойствам алкенов в реакции Мицороки–Хека не вызывает сомнений.

Подробное описание предлагаемого нами кинетического подхода для установления быстрого или медленного характера отдельных стадий каталитических циклов дано в [25]. Рассмотрим схему конкурентной реакции Мицороки–Хека в условиях применения пары алкенов, конкурирующих за общий катализатор AgPdX (схема 2).

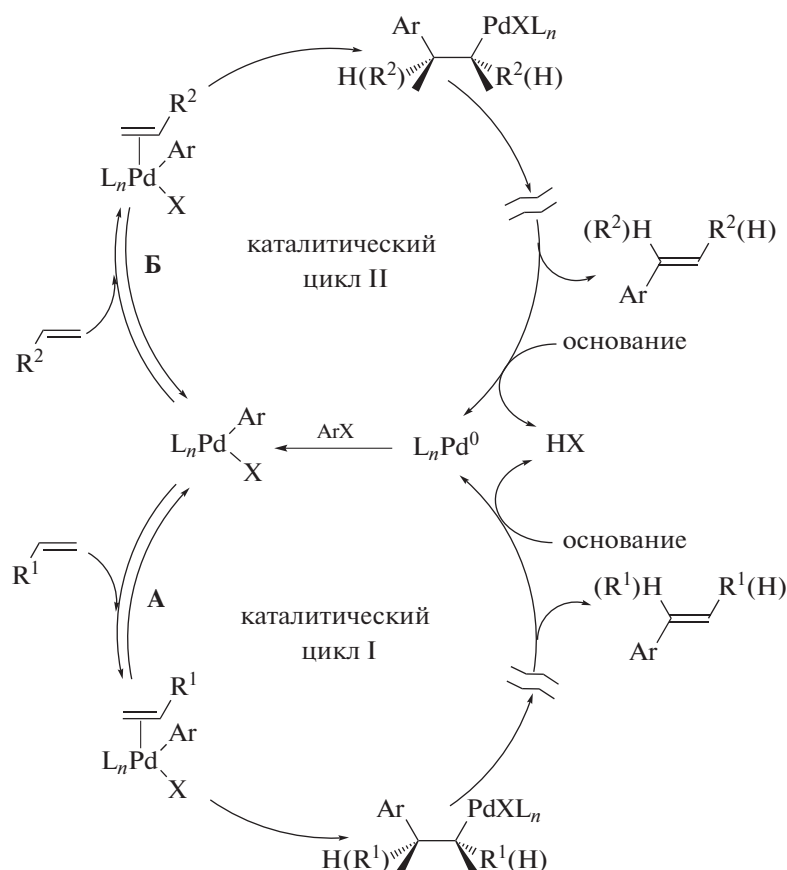


Схема 2. Схема конкурентной реакции Мицуроки–Хека с участием двух конкурирующих алкенов.

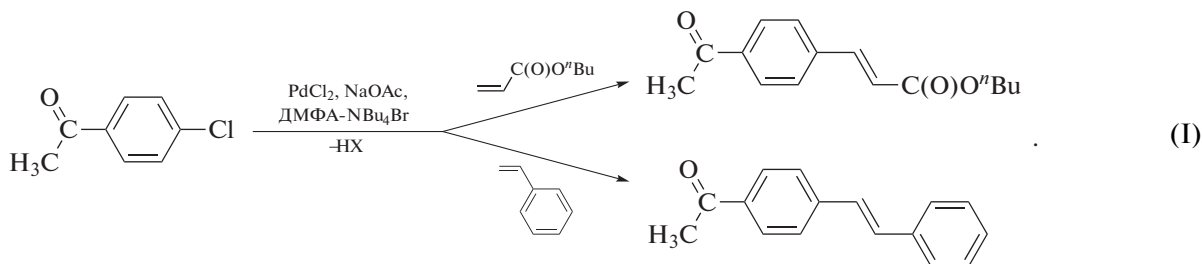
Возможны два принципиально отличающихся друг от друга случая. В первом случае катализатор находится в основном не в общих интермедиатах $Pd(0)$ и $ArPdX$, а в интермедиатах, образующихся после разветвления конкурирующих каталитических циклов (общие интермедиаты не доминируют). Во втором случае катализатор присутствует наоборот в основном в виде общих интермедиатов. Если один из конкурирующих алкенов является более реакционноспособным по сравнению со вторым, то соотношение их концентраций будет изменяться с течением реакции. При этом при реализации первого варианта (общие интермедиаты не доминируют) будет происходить постепенный переход катализатора из интермедиатов каталитического цикла, в котором осуществляется превращение более активного алкена, в каталитический цикл превращения менее активного алкена, заканчивающийся при полном расходовании более активного субстрата. Во втором же варианте (доминирование общих интермедиатов) даже полное расходование более активного алкена не скажется на распределении катализатора в каталитическом цикле превращения менее активного алкена (общие интермедиаты продолжат доминировать). В [25] нами было продемон-

стрировано, что в случае значительной разницы в реакционных способностях конкурирующих субстратов при реализации первого варианта (общие интермедиаты не доминируют) в момент практически полного расходования более активного субстрата происходит резкий переход катализатора из одного каталитического цикла в другой, что приводит к значительному росту скорости расходования менее активного субстрата, проявляющемуся на кинетической кривой его расходования. Если же соотношение скоростей стадий каталитических циклов таково, что катализатор в основном находится в форме общих интермедиатов, то после расходования более активного субстрата эти интермедиаты продолжают доминировать в распределении катализатора, и в этом случае никаких видимых изменений скорости расходования менее активного субстрата наблюдаться не будет. Таким образом, при наблюдении эффекта ускорения расходования менее активного субстрата в момент полного расходования более активного можно сделать обоснованный вывод о том, что лишь небольшая часть катализатора находится в виде общих интермедиатов, в том числе, и в виде интермедиата $ArPdX$, реагирующего с конкурирующими субстратами. Такая ситуация возможна

только тогда, когда лимитирующая скорость каталитического цикла стадия находится после разветвления конкурирующих каталитических циклов, то есть после превращений общих интермедиатов, включая и стадию взаимодействия ArPdX с алкеном. Следовательно, стадии с участием алкенов **A** и **Б** (схема 2) не могут быть медленными. Отсутствие эффекта ускорения в свою очередь означает доминирование общих для конкурирующих каталитических циклов интермедиатов, ука-

зывая на их участие в относительно медленных стадиях конкурирующих каталитических циклов.

Как следует из описанных выше особенностей предлагаемого кинетического подхода, необходимым условием его успешной реализации является применение пары конкурирующих субстратов, имеющих значительное отличие в реакционных способностях. В качестве таких субстратов нами были использованы стирол и *n*-бутилакрилат в реакции их арилирования 4-хлорацетофеноном (**I**).



Ранее было показано, что избыток арилгалогенида положительно сказывается на конверсии и выходе продуктов в случае использования неактивированных арилбромидов [27]. Кроме того, эффективными были добавки NBu_4Br [28, 29]. Положительное влияние добавок галогенидных солей тетраалкиламмония на протекание реакции Мицороки–Хека (т.н. условия Jeffery) обычно связывается с увеличением доли каталитически активных растворенных соединений палладия, которое обусловлено ростом скорости процессов растворения палладия, стабилизацией растворенных соединений палладия и образующихся в ходе реакции агломератов восстановленного палладия [5, 28]. Действительно, избыток арилхлорида в комбинации с добавками NBu_4Br позволял получать количественные выходы продуктов за очень короткие времена (7–15 мин). При этом для всех экспериментов кинетические кривые расходования алкенов представляли собой типичные зависимости, наблюдаемые в каталитических реакциях с формированием активного катализатора из загружаемого в реактор прекурсора. Протекание процесса формирования катализатора *in situ* проявлялось на кривых в виде периода автоускорения реакции (от 2 до 3 мин), связанного с восстановлением исходного хлорида палладия(II) до соединений $\text{Pd}(0)$. Кроме того, на кинетику реакции в некоторых случаях оказывала влияние и дезактивация катализатора, проявляясь в неполной конверсии менее активного стирола, которое, однако, было значительно менее выраженным в используемой нами каталитической системе в сравнении с экспериментами, проводимыми без применения добавок NBu_4Br .

В реакции с 4-хлорацетофеноном на кривой расходования менее реакционноспособного стирола наблюдалось ускорение, совпадающее по времени с моментом полного расходования более активного *n*-бутилакрилата (рис. 1). Для лучшего представления получаемого результата на рис. 1 также показана зависимость “мгновенной” скорости расходования стирола от времени (последнюю оценивали по убыли концентрации стирола за временной промежуток между отборами двух проб). На этой зависимости виден четкий максимум, совпадающий по времени с точностью, определяемой промежуток времени между двумя пробами, с моментом расходования *n*-бутилакрилата (рис. 1). Таким образом, ускорение расходования менее активного стирола в момент полного расходования более активного *n*-бутилакрилата однозначно указывает, что конкуренция алкенов осуществляется не в медленной стадии, а общий интермедиат, с которым реагируют алкены (ArPdX в соответствии с общепринятым механизмом), не доминирует среди интермедиатов каталитических циклов. Это означает, что активация алкенов не может являться скоростьюопределяющей в каталитическом цикле реакции Мицороки–Хека с 4-хлорацетофеноном. Необходимо отметить, что в присутствии большого количества бромид-ионов в реакционной системе, вероятно, реализуется равновесие между комплексами типа ArPdX с бромидными и хлоридными противоионами [30], что, однако, никак не влияет на вывод о быстром характере стадий каталитических циклов с их участием.

Для подтверждения наблюдаемых закономерностей аналогичные зависимости были получены для конкурентной реакции стирола и *n*-бутилакри-

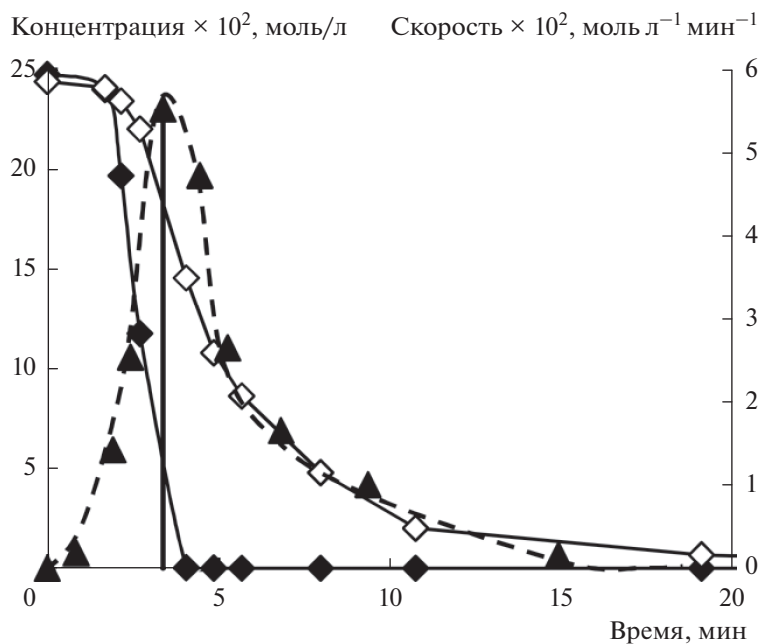


Рис. 1. Зависимости концентраций конкурирующих *n*-бутилакрилата (◆) и стирола (◇), а также “мгновенной” скорости расходования стирола (▲) от времени в конкурентной реакции (I) при 140°C и начальных концентрациях конкурирующих алкенов 0.25 М (стрелкой показан момент достижения максимальной скорости расходования стирола).

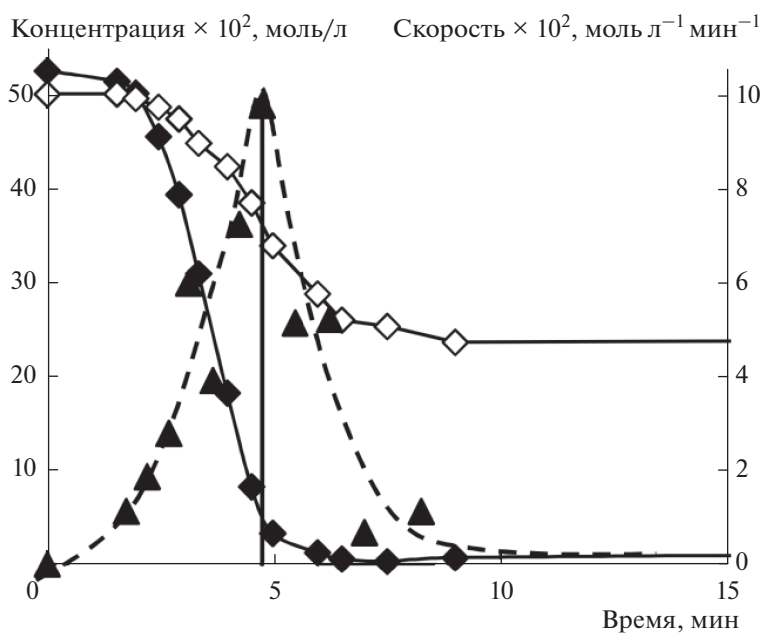


Рис. 2. Зависимости концентраций конкурирующих *n*-бутилакрилата (◆) и стирола (◇), а также “мгновенной” скорости расходования стирола (▲) от времени в конкурентной реакции (I) при 140°C и начальных концентрациях конкурирующих алкенов 0.5 М (стрелкой показан момент достижения максимальной скорости расходования стирола).

лата, проводимой при более высоких начальных концентрациях конкурирующих алкенов (рис. 2) (0.5 М каждого вместо используемых в эксперименте на рис. 1 0.25 М), а также при повышенной температуре (160°C, рис. 3). В обоих случаях

вновь наблюдалось ускорение расходования стирола, совпадающее по времени с полным расходованием *n*-бутилакрилата. Необходимо отметить, что скорость расходования обоих конкурирующих алкенов из-за начального периода автоуско-

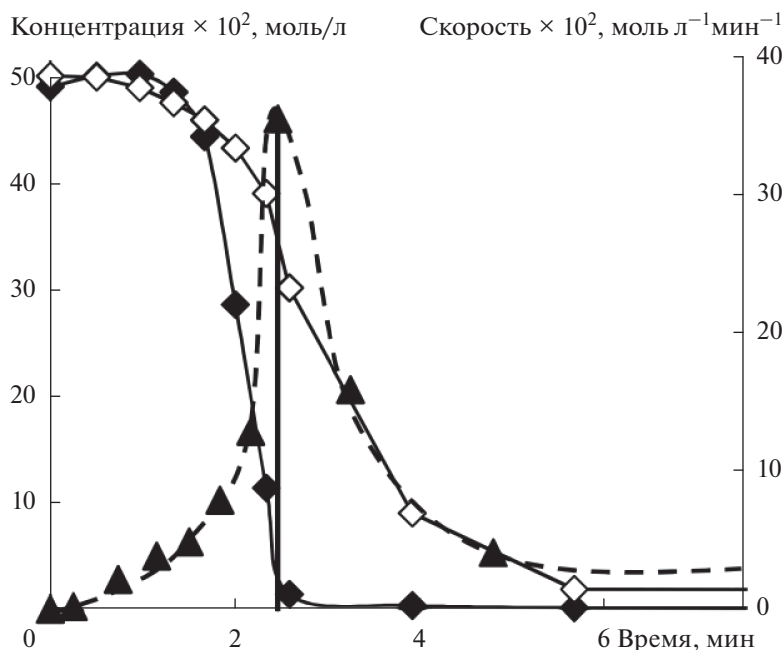


Рис. 3. Зависимости концентраций конкурирующих *n*-бутилакрилата (♦) и стирола (◇), а также “мгновенной” скорости расходования стирола (▲) от времени в конкурентной реакции (I) при 160°C и начальных концентрациях конкурирующих алкенов 0.5 М (стрелкой показан момент достижения максимальной скорости расходования стирола).

рения проходила через максимум. Однако во всех экспериментах была зафиксирована значительная разница (более полутора минут) между временами достижения максимальных скоростей расходования конкурирующих алкенов, что в совокупности с достаточным количеством отобранных в промежутке между максимумами скоростей проб и воспроизводимостью кинетических кривых позволяет сделать уверенный вывод о разном времени достижения максимальной скорости конкурирующими алкенами. Таким образом, полученные данные однозначно свидетельствуют о том, что, как и в реакции Мицороки–Хека с более реакционно-способными арилиодидами, арилбромидами и ангидридами ароматических кислот [5, 25, 26], в реакции с арилхлоридами алкены участвуют в быстрой стадии каталитического цикла.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные в работе данные о быстром характере стадии активации алкена в совокупности с результатами квантово-химических расчетов работы [12] о низких активационных барьерах стадии активации арилхлорида указывают на то, что скорость всего каталитического процесса определяется стадиями, не включающими прямое взаимодействие катализатора с молекулами субстратов. При этом авторами [12] предполагается, что скорость каталитической реакции лимитируется некими стадиями с участием молекул основания.

Необходимо отметить, что последний вывод сделан на основании анализа закономерностей изменения селективности при варьировании природы основания в конкурентных экспериментах. Однако исследования селективности позволяют делать обоснованные заключения исключительно о закономерностях *селективностиопределяющих*, а не *скоростиопределяющих стадий*, которые совсем не обязательно должны совпадать [5]. Поэтому для уверенного исключения стадии окислительного присоединения арилхлоридов как возможной скоростьюопределяющей стадии и обоснованного вывода о ее природе в реакции Мицороки–Хека с арилхлоридами необходимо получение дополнительных данных в условиях реального каталитического процесса. Однако на основании представленного в настоящей работе анализа интегральных кинетических зависимостей расходования пары конкурирующих алкенов, наблюдаемых в условиях реального каталитического процесса, можно уверенно констатировать быстрый характер стадии активации алкенов в “безлигандных” условиях реакции Мицороки–Хека с арилхлоридами. При этом данный результат, означающий, что общий интермедиат, участвующий в активации алкенов, не доминирует в распределении интермедиатов каталитического цикла, справедлив вне зависимости от гипотезы о природе (составе) общего интермедиата. Таким образом, быстрое протекание активации алкенов

сохраняется в реакции Мицороки–Хека в условиях использования широкого ряда арилирующих агентов (арилиодидов, арилбромидов [5, 25] и арилхлоридов, а также ангидридов ароматических кислот [26]). Учитывая специфику реакции Мицороки–Хека и низкую вероятность высокой концентрации π -комплексов алкенов, основная доля катализатора в ходе ее протекания, скорее всего, находится в виде продукта стадии внедрения (алкильного σ -комплекса, схема 1). Такое предположение согласуется с результатами, полученными ранее для реакции Мицороки–Хека с арилиодидами и арилбромидными на основании данных измерений кинетического изотопного эффекта [31].

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 19-73-10004) с использованием оборудования Центра коллективного пользования аналитическим оборудованием ИГУ (<http://ckp-rf.ru/ckp/3264/>).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Torborg C., Beller M.* // *Adv. Synth. Catal.* 2009. V. 351. P. 3027.
2. *Dumrath A., Lübke C., Beller M.* in *Palladium-Catalyzed Coupling Reactions: Practical Aspects and Future Developments*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2013. P. 445.
3. *The Mizoroki–Heck Reaction* / Ed. Oestreich M. Munster: John Wiley & Sons Ltd. 2009. 587 p.
4. *Eremín D.B., Ananikov V.P.* // *Coord. Chem. Rev.* 2017. V. 346. P. 2.
5. *Schmidt A.F., Al Halaíqa A., Smirnov V.V.* // *Synlett*. 2006. № 18. P. 2861.
6. *Barrios-Landeros F., Carrow B.P., Hartwig J.F.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131. P. 8141.
7. *Темкин О.Н.* // *Кинетика и катализ*. 2019. Т. 60. С. 683. (*Temkin O.N.* // *Kinet. Catal.* 2019. V. 60. P. 689.)
8. *Röhlich C., Köhler K.* // *Adv. Synth. Catal.* 2010. V. 352. P. 2263.
9. *Hayouni S., Ferlin N., Bouquillon S.* // *Mol. Catal.* 2017. V. 437. P. 121.
10. *Kleist W., Pröckl S.S., Köhler K.* // *Catal. Lett.* 2008. V. 125. P. 197.
11. *Veerakumar P., Thanasekaran P., Lu K.-L., Lin K.-C., Rajagopal S.* // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2017. V. 5. P. 8475.
12. *Fernandez E., Rivero-Crespo M.A., Dominguez I., Rubio-Marques P., Oliver-Meseguer J., Liu L., Cabrero-Antonino M., Gavara R., Hernandez-Garrido J.C., Boronat M., Leyva-Perez A., Corma A.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2019. V. 141. P. 1928.
13. *Knowles J.P., Whiting A.* // *Org. Biomol. Chem.* 2007. V. 5. P. 31.
14. *Шмидт А.Ф., Аль-Халайк А., Смирнов В.В.* // *Кинетика и катализ*. 2007. Т. 48. С. 766. (*Schmidt A.F., Al-Halaíqa A., Smirnov V.V.* // *Kinet. Catal.* 2007. V. 48. P. 716.)
15. *Ларина Е.В., Ярош Е.В., Лагода Н.А., Курохтина А.А., Шмидт А.Ф.* // *Кинетика и катализ*. 2019. Т. 60. С. 358. (*Larina E.V., Yarosh E.V., Lagoda N.A., Kurokhtina A.A., Schmidt A.F.* // *Kinet. Catal.* 2019. V. 60. P. 337.)
16. *Amatore C., Jutand A.* // *Acc. Chem. Res.* 2000. V. 33. P. 314.
17. *Jutand A., Negri S., de Vries J.G.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2002. V. 479. P. 1711.
18. *Maes B.U.W., Verbeeck S., Verhelst T., Ekomíé A., von Wolff N., Lefèvre G., Mitchell E. A., Jutand A.* // *Chem. Eur. J.* 2015. V. 21. P. 7858.
19. *Kurbangalieva A., Carmichael D., Hii K.K., Jutand A., Brown J.M.* // *Chem. Eur. J.* 2014. V. 20. P. 1116.
20. *Kolter M., Boeck K., Karaghiosoff K., Koszinowski K.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017. V. 56. P. 13244.
21. *Beller M., Riermeier T.H.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 1998. V. 1998. P. 29.
22. *Шмидт А.Ф., Смирнов В.В.* // *Кинетика и катализ*. 2002. Т. 43. С. 215. (*Shmidt A.F., Smirnov V.V.* // *Kinet. Catal.* 2002. V. 43. P. 195.)
23. *Polynski M.V., Ananikov V.P.* // *ACS Catal.* 2019. V. 9. P. 3991.
24. *Carrow B.P., Hartwig J.F.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2010. V. 132. P. 79.
25. *Шмидт А.Ф., Курохтина А.А., Смирнов В.В., Ларина Е.В., Чечиль Е.В.* // *Кинетика и Катализ*. 2012. Т. 53. С. 223. (*Schmidt A.F., Kurokhtina A.A., Smirnov V.V., Larina E.V., Chechil E.V.* // *Kinet. Catal.* 2012. V. 53. P. 214.)
26. *Kurokhtina A.A., Larina E.V., Yarosh E.V., Schmidt A.F.* // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2016. V. 425. P. 43.
27. *Schmidt A.F., Smirnov V.V.* // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2003. V. 203. P. 75.
28. *Köhler K., Kleist W., Pröckl S.S.* // *Inorg. Chem.* 2007. V. 46. P. 1876.
29. *Reetz M.T., Westermann E.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000. V. 39. P. 165.
30. *Smirnov V.V., Pröckl S.S., Schmidt A.F., Köhler K.* // *ARKIVOC*. 2011. V. viii. P. 225.
31. *Шмидт А.Ф., Аль-Халайк А., Смирнов В.В.* // *Кинетика и Катализ*. 2007. Т. 48. С. 766. (*Schmidt A.F., Al-Halaíqa A., Smirnov V.V.* // *Kinet. Catal.* 2007. V. 48. P. 716.)

A Study of the Step of Alkene Activation under “Ligand-Free” Conditions in Mizoroki–Heck Reaction with Unreactive Aryl Chlorides

A. A. Kurokhtina¹, E. V. Larina¹, E. V. Vidyaeva¹, N. A. Lagoda¹, and A. F. Schmidt^{1, *}

¹*Irkutsk State University, Chemical Department, K. Marx str., 1, Irkutsk, 664003 Russia*

**e-mail: aschmidt@chem.isu.ru*

The results of the kinetic study of the character (fast or slow) of the step where alkene is activated in the catalytic cycle of Mizoroki–Heck reaction with unreactive aryl chlorides using so-called “ligand-free” Pd catalytic system are presented. The analysis of integral kinetic curves of the consumption of two competing alkenes in the reaction with aryl chloride has demonstrated that alkenes participate in fast step of the catalytic cycle.

Keywords: Mizoroki–Heck reaction, aryl chlorides, palladium, kinetics, mechanism

УДК 544.478-03+546.776+546.881.5

СВОЙСТВА МНОГОКОМПОНЕНТНОГО КАТАЛИЗАТОРА $\text{MoVSbNbCeO}_x/\text{SiO}_2$ В РЕАКЦИИ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ ЭТАНА В ЭТИЛЕН

© 2021 г. Г. А. Зенковец^{а, *}, А. А. Шутилов^а, В. М. Бондарева^а,
Л. С. Довлитова^а, В. И. Соболев^а, А. С. Марчук^а, С. В. Цыбуля^а, И. П. Просвирин^а

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

*e-mail: zenk@catalysis.ru

Поступила в редакцию 30.07.2020 г.

После доработки 25.09.2020 г.

Принята к публикации 10.10.2020 г.

Многокомпонентный оксидный катализатор $\text{MoVSbNbCeO}_x/\text{SiO}_2$, обладающий высокой каталитической активностью в реакции окислительного дегидрирования этана в этилен, приготовлен распылительной сушкой суспензии водных растворов исходных компонентов с последующей термообработкой в He при 350 и 600°C. При температуре 400–450°C в широком интервале изменения конверсии этана катализатор характеризуется достаточно высокой активностью и селективностью по этилену. Максимальный выход этилена на нем достигает 74% (конверсия этана – 91%, селективность образования этилена – 81.5%), что значительно превышает выход в присутствии известных из литературных источников Sb-содержащих катализаторов. Катализатор длительное время устойчиво работает в условиях реакционной среды без изменения фазового состава и ухудшения каталитических характеристик. Показано, что каталитические свойства полученного катализатора сопоставимы со свойствами одного из лучших в данном процессе MoVTenNbO_x -катализаторов. Однако использование Te-содержащего катализатора ограничивается высокой токсичностью и летучестью теллура в процессе приготовления и эксплуатации катализатора. По результатам рентгенофазового анализа основные компоненты катализатора – фазы M1 и M2, стабилизированные на поверхности SiO_2 . Данные ПЭМВР показывают, что структурной особенностью катализатора является наличие межфазной границы, образованной когерентно сросшимися между собой кристаллами фаз M1 и M2.

Ключевые слова: окислительное дегидрирование этана, катализатор $\text{MoVSbNbCeO}_x/\text{SiO}_2$, микроструктура

DOI: 10.31857/S0453881121020118

ВВЕДЕНИЕ

Каталитическое дегидрирование этана, один из распространенных промышленных методов производства этилена, является эндотермической и обратимой реакцией, которая достаточно эффективно протекает на $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Pt}/\text{Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализаторах. Основная проблема процессов дегидрирования связана с протеканием реакции

вблизи равновесия, поэтому даже при высоких температурах выход продукта небольшой. Кроме того, проведение процесса осложняет образование кокса [1–4].

Перспективный метод получения этилена – прямое окислительное дегидрирование этана в этилен (ОДЭ). Процесс осуществляется при достаточно низких температурах (400–500°C) в присутствии кислорода в реакционной смеси. В настоящее время в литературе наиболее подходящими для процесса ОДЭ считаются многокомпонентные катализаторы MoVTe(Sb)NbO_x [3–16]. Известно, что Te-содержащие катализаторы MoTeVNbO_x проявляют более высокую активность в ОДЭ по сравнению с Sb-содержащими катализаторами MoVSbNbO_x . На одних из лучших MoVTenNbO_x -катализаторах при температуре реакции 400°C достигается конверсия этана 88–90% при селек-

Сокращения и обозначения: ОДЭ – окислительное дегидрирование этана в этилен; РФА – рентгенофазовый анализ; ПЭМВР – просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения; ДР – дифференцирующее растворение; ОКР – область когерентного рассеяния; РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия; X – конверсия этана; S_i – селективность образования продукта; V – выход этилена; C – концентрация; U – скорость потока реакционной смеси; m – вес катализатора; $S_{уд}$ – удельная площадь поверхности; W_1 – скорость превращения этана; W_2 – скорость образования этилена.

тивности образования этилена 81–87%, что обеспечивает выход этилена 72–76% [3, 5, 6, 9, 10, 13–16].

Несмотря на то, что известные MoVSbNbO_x -катализаторы также активны в ОДЭ, они характеризуются более низкой активностью и селективностью по этилену, и выход этилена на них меньше по сравнению с Te-содержащими системами. Так, для одного из лучших катализаторов MoVSbNbCaO_x при температуре 400°C максимальный выход этилена составляет 52% при конверсии этана 73% и селективности образования этилена 71% [17]. Несмотря на уже достигнутые результаты, исследования, направленные на улучшение каталитических показателей катализаторов MoVTe(Sb)NbO_x в ОДЭ, не прекращаются.

В ряде работ [2, 6] было показано, что активные в парциальном окислении катализаторы MoVNbTe(Sb)O_x в основном содержат две оксидные кристаллические фазы, которые в литературе описаны как орторомбическая (M1) и гексагональная (M2), а также некоторое количество других примесных фаз типа Mo_5O_{14} и бинарных оксидов MoV, SbV и MoTe. Структура фазы M1 характеризуется наличием сложных по мотиву плоских сеток из сопряженных по вершинам или по ребрам полиэдров, в центре которых находятся катионы молибдена и ванадия (MO_6) и ниобия (MO_7). В самих сетках в зависимости от расположения и вида полиэдров образуются шести- и семиугольные петли, в которых находятся структурные единицы Te–O. Сетки объединяются общими вершинами и, накладываясь трансляционно друг на друга в направлении [001], формируют каналы, проходящие через всю структуру фазы M1. Это обуславливает морфологию иглоподобных кристаллов, в которой плоскости [001] расположены перпендикулярно оси длины иглы. Было высказано предположение, что концевые плоскости [001] фазы M1 содержат наиболее активные и селективные участки поверхности для ОДЭ [6, 9, 12–31].

Кристаллическая структура фазы M2 близко соотносится с таковой для гексагональной бронзы. В катализаторах MoVNbTe(Sb)O_x фаза M2 обычно сосуществует с фазой M1. В ряде литературных источников [18, 32] сообщалось, что в реакции ОДЭ синергетический эффект между фазами M1 и M2 в Sb-содержащих катализаторах не наблюдается, и фаза M2 практически не активна. Утверждается, что чистая Sb-содержащая фаза M1, полученная после удаления фазы M2 путем ее специального растворения в перексиде водорода, характеризуется более высокой селективностью образования этилена, чем их смесь. Отмечается, что при одних и тех же условиях реакции Te- и Sb-содержащие чистые фазы M1 имеют практически одинаковую селективность по этилену в широком интервале изменения конверсии этана. В обоих катализато-

рах при конверсии этана 66% селективность в образовании этилена достигает 92%. Однако при одинаковых временах контакта скорость превращения этана на Te-содержащей фазе M1 значительно выше, чем на Sb-содержащей.

Основной недостаток при использовании катализаторов MoVNbTeO_x — довольно высокая летучесть Te. Поэтому при их прокаливании в инертной атмосфере при высокой температуре и в условиях каталитической реакции происходит восстановление теллура до металлического состояния и его сублимация из катализатора [2, 33–35]. Эти процессы в свою очередь приводят к разложению фазы M1 с образованием структур типа Mo_5O_{14} или MoO_2 и к ухудшению каталитических свойств. Такие особенности катализатора являются существенным ограничением при его масштабировании до промышленного уровня.

В настоящее время в мире постоянно проводятся достаточно интенсивные исследования, направленные на уменьшение сублимации теллура из катализаторов MoVTeNbO_x . В работах [36, 37] было показано, что промотирование MoVTeNbO_x -катализатора добавками Bi или Se повышает стабильность фазы M1 в процессе ОДЭ. Методами EXAFS-спектроскопии и РФА *in situ* продемонстрировано, что в MoVTeNbBiO_x -катализаторах висмут стабилизируется в протяженных шестичленных каналах структуры фазы M1, в которых стабилизирован и Te. Включение Bi способствует ограничению подвижности Te, снижая его сублимацию и степень дезактивации катализатора. Введение Bi в состав фазы M1 также приводит к некоторому увеличению активности катализатора [38]. Однако модифицирование катализатора висмутом не полностью исключает сублимацию теллура из катализатора MoVTeNbBiO_x .

В настоящее время Sb-содержащие катализаторы MoVNbSbO_x рассматриваются как перспективная альтернатива для замены MoVNbTeO_x -катализаторов в ОДЭ при сохранении высоких показателей процесса. Однако достоверные литературные сведения о высокой каталитической активности и стабильности MoVNbSbO_x -катализаторов в настоящее время отсутствуют.

Целью представленной работы явилась разработка нового оксидного Sb-содержащего катализатора $\text{MoVNbSbCeO}_x/\text{SiO}_2$, характеризующегося высокой каталитической активностью в реакции окислительного дегидрирования этана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализатор, в состав которого входит 50 мас. % $\text{Mo}_1\text{V}_{0.25}\text{Sb}_{0.23}\text{Nb}_{0.08}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_x$ и 50 мас. % SiO_2 , приготовлен смешением водных растворов парамолибдата аммония, метаванадата аммония, три-

оксида сурьмы, нитрата церия, SiO_2 и оксалата ниобия при температуре 50–80°C с последующей сушкой полученной суспензии на лабораторной распылительной сушилке Mini Spray Dryer B-290 (“Buchi Labortechnik AG”, Швейцария) при температуре 105°C. Полученный порошок таблетировали и прокаливали в токе He при температуре 350°C в течение 2 ч, а затем при 600°C также в течение 2 ч [39]. Для приготовления катализатора использовали следующие исходные вещества: парамolibдат аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (“Вектон”, Россия), метаванадат аммония NH_4VO_3 (“Вектон”, Россия), Sb_2O_3 (“Реахим”, Россия), нитрат церия $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (“Aldrich”, США), пентахлорид ниобия NbCl_5 (“Acros Organics”, Бельгия), SiO_2 (“Nalco”, США). Оксалат ниобия был приготовлен из пентахлорида ниобия по методике, приведенной в [40, 41]. NbCl_5 растворяли в дистиллированной воде, а затем из полученного раствора осаждали гидроксид ниобия 25%-ным водным раствором NH_4OH при постоянном pH 7. Полученный осадок отфильтровывали, промывали дистиллированной водой до отсутствия ионов хлора в промывной воде, после чего растворяли в растворе щавелевой кислоты при соотношении $\text{C}_2\text{H}_4^{2-} : \text{Nb} = 3$.

Химический состав прокаленного катализатора определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре OPTIMA 4300 DV (“Perkin Elmer”, США).

Изучение пористой структуры катализатора проводили методом низкотемпературной адсорбции азота при 77.4 K на приборе DigiSorb-2600 (“Micromeritics”, США). Катализатор предварительно тренировали в вакууме при 200°C и давлении 10^{-4} мм рт. ст. в течение 5 ч. Распределение мезопор по размерам и преимущественный размер пор рассчитывали классическим методом Barrett–Joyner–Halenda (BJH).

Рентгенофазовый анализ осуществляли на дифрактометре Bruker D8 (“Bruker”, Германия), монохроматическое CuK_α -излучение. Рентгенограммы снимали в режиме сканирования в области $2\theta = 5^\circ\text{--}70^\circ$ с шагом 0.02° и накоплением в каждой точке 3 с. Для детектирования сигнала применяли многоканальный детектор LynxEye. Количественный фазовый анализ проводили методом Ритвельда с помощью программного пакета TOPAS v.4.2 [42], используя структурные параметры, приведенные в [3], и базы структурных данных ICSD [43]. Размер областей когерентного рассеяния (ОКР) рассчитывали по уравнению Шеррера.

Исследование методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) выполняли на микроскопах JEM-2010 (“JEOL”, Япония, ускоряющее напряжение – 200

кВ, разрешающая способность – $1.4 \text{ \AA}$) и JEM-2200FS (“JEOL”, Япония, ускоряющее напряжение – 200 кВ, разрешение по решетке – $1 \text{ \AA}$). Образец наносили на медную подложку с помощью ультразвукового диспергатора. Цифровую обработку полученных электронно-микроскопических изображений с расчетом наблюдаемых межплоскостных расстояний по Фурье-анализу области проводили в программе Gatan DigitalMicrograph.

Исследования методом дифференцирующего растворения (ДР) осуществляли в проточном динамическом режиме растворения с использованием стехиографа на атомно-эмиссионном спектрофотометре ICP (“Baird”, США) [44]. Поток раствора, содержащий растворенный образец, с постоянной объемной скоростью (3.6 мл/мин) подавали в детектор-анализатор. По спектральным линиям молибдена (202.0 нм), ванадия (292.4 нм), сурьмы (217.5 нм), ниобия (316.1 нм) и кремния (288.1 нм) каждые 3 с устанавливали элементный состав. Чувствительность определения элементов составляла 0.001 мкг/мл. Погрешность определения стехиометрических коэффициентов в эмпирических формулах и количественного содержания фаз не превышает 5–10 отн. %. Поскольку в методе ДР возможность детектора прибора определять водород и кислород ограничена, получаемые при анализе эмпирические формулы фаз являются фрагментарными, отражающими стехиометрию только в отношении определяемых элементов [45].

Растворение образца катализатора (5 мг) начинали в водном растворе, после в режиме стехиографического титрования переходили к раствору соляной кислоты с концентрацией 1.2 и 3 М, а затем, для полного растворения, к раствору HF (3.6 М). Температуру растворителя повышали в интервале от 22 до 90°C. Постепенное увеличение концентрации растворителя и смена кислот приводит к возрастанию химического потенциала растворителя. Это позволяет проводить селективное растворение отдельных фаз катализатора. Для определения формульного состава растворенных фаз и их количества из полученных кинетических кривых рассчитывали стехиограммы, представляющие собой молярные соотношения скоростей растворения химических элементов от времени растворения [44, 45]. Количественную оценку содержания фаз в их смеси осуществляли по площади под кинетической кривой растворения, величину которой находили численным интегрированием.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФЭС) записывали на спектрометре SPECS (Германия) с анализатором PNOIBOS–150-MCD–9 и монохроматором FOCUS–500 (излучение AlK_α , $h\nu = 1486.74 \text{ эВ}$, 200 Вт). Шкала энергий связи была предварительно откалибрована с использованием уровней положений пиков $\text{Au}4f_{7/2}$

(84.0 эВ) и $\text{Cu}2p_{3/2}$ (932.67 эВ). Энергию связи калибровали по положению пика $\text{C}1s$ (284.8 эВ), соответствующего углеводородным отложениям на поверхности образца [46]. Образец в виде порошка наносили на проводящий двухсторонний медный скотч. Обзорный спектр и индивидуальные спектры элементов регистрировали при энергии пропускания анализатора 20 эВ. Атомные отношения элементов рассчитывали из интегральных интенсивностей фотоэлектронных пиков, которые были скорректированы с помощью соответствующих факторов чувствительности на основе сечений фотоионизации Скофилда [47]. Обработку и анализ спектральной информации выполняли с помощью программного обеспечения XPS Peak 4.1 [48].

Исследование каталитических свойств образцов в реакции окислительного дегидрирования этана проводили в проточной установке с *online* хроматографическим анализом компонентов реакционной смеси на хроматографе Цвет-500 (Россия) с использованием детектора по теплопроводности (газ-носитель — гелий, поток газа-носителя — 3.2 л/ч, температура детектора — 250°C) и 2-х колонок (длина 2 м, внешний диаметр 4 мм), заполненных Porapak Q и молекулярными ситами СаА. На первой колонке при комнатной температуре разделяли CO_2 , этан и этилен, на второй — кислород, азот и СО. Эксперименты осуществляли в неподвижном слое катализатора в трубчатом реакторе с коаксиально расположенным термопарным карманом, при атмосферном давлении, составе исходной реакционной смеси (об. %) $\text{C}_2\text{H}_6 : \text{O}_2 : \text{N}_2 = 10 : 10 : 80$ и температуре 400–450°C на фракции катализатора 0.25–0.50 мм. Скорость потока реакционной смеси (U , л/с) варьировали от 8.33×10^{-4} до 4.44×10^{-3} л/с, время контакта — от 0.5 до 15.0 с. Отсутствие гомогенного окисления в указанном температурном интервале подтверждено опытами с пустым реактором.

Конверсию этана (X , %) и селективность (S_i , %) образования продуктов реакции (этилена и оксидов углерода) рассчитывали, как в работе [3]:

$$X = \frac{C_{\text{C}_2\text{H}_6}^0 - C_{\text{C}_2\text{H}_6}}{C_{\text{C}_2\text{H}_6}^0} \times 100,$$

где $C_{\text{C}_2\text{H}_6}^0$ и $C_{\text{C}_2\text{H}_6}$ — концентрации этана (моль/л) в исходной и конечной реакционных смесях соответственно.

$$S_i = \frac{\frac{1}{n_i} C_i}{\sum_i \frac{1}{n_i} C_i} \times 100,$$

где C_i — концентрация i -компонента (моль/л) в конечной реакционной смеси; n_i — стехиометрический коэффициент.

Выход этилена (B , %) вычисляли по уравнению:

$$B = \frac{(S_{\text{C}_2\text{H}_4} X)}{100}.$$

Баланс по углероду во всех проведенных экспериментах составлял $98 \pm 2\%$.

Для сравнения активности катализаторов, скорости превращения этана W_1 и образования этилена W_2 (моль $\text{м}^{-2}\text{с}^{-1}$) при конверсии этана 10% рассчитывали по формулам:

$$W_1 = \frac{(C_{\text{C}_2\text{H}_6}^0 - C_{\text{C}_2\text{H}_6})U}{S_{\text{уд}}m},$$

$$W_2 = \frac{W_1 S_{\text{C}_2\text{H}_4}}{100},$$

где $S_{\text{уд}}$ — удельная поверхность ($\text{м}^2/\text{г}$); m — вес катализатора (г).

В дополнение к вышеприведенным данным также были вычислены скорости реакции (W_1 и W_2), отнесенные к 1 г катализатора и 1 г активного компонента.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По данным химического анализа состав полученного катализатора соответствует расчетному: 50 мас. % ($\text{Mo}_1\text{V}_{0.25}\text{Sb}_{0.23}\text{Nb}_{0.08}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_x$)/50 мас. % SiO_2 . Как показывают результаты исследования каталитических свойств синтезированного образца $\text{MoVSbNbCeO}_x/\text{SiO}_2$ в реакции ОДЭ, продуктами превращения этана являются только этилен и оксиды углерода СО и CO_2 . На рис. 1 приведены зависимости селективности образования этилена и оксидов углерода от конверсии этана для приготовленного в настоящей работе $\text{MoVSbNbCeO}_x/\text{SiO}_2$ и, в качестве сравнения, для одного из лучших Те-содержащих катализаторов $\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Te}_{0.23}\text{Nb}_{0.12}\text{O}_x$ [3, 16, 31]. Как видно из рисунка в изученном температурном интервале селективности по этилену и продуктам полного окисления для этих катализаторов одинаковы. Так, при конверсии этана, равной 60%, селективность по этилену в присутствии обоих катализаторов составляет 92%. Следует отметить, что, как и для MoVTeNbO_x -катализатора [49], зависимости селективностей по продуктам реакции от конверсии этана на катализаторе $\text{MoVSbNbCeO}_x/\text{SiO}_2$ не изменяются при варьировании температуры в интервале 400–450°C. На обоих катализаторах, максимальный выход этилена достигает 74% при конверсии этана 91% и селективности по этилену 81.5%.

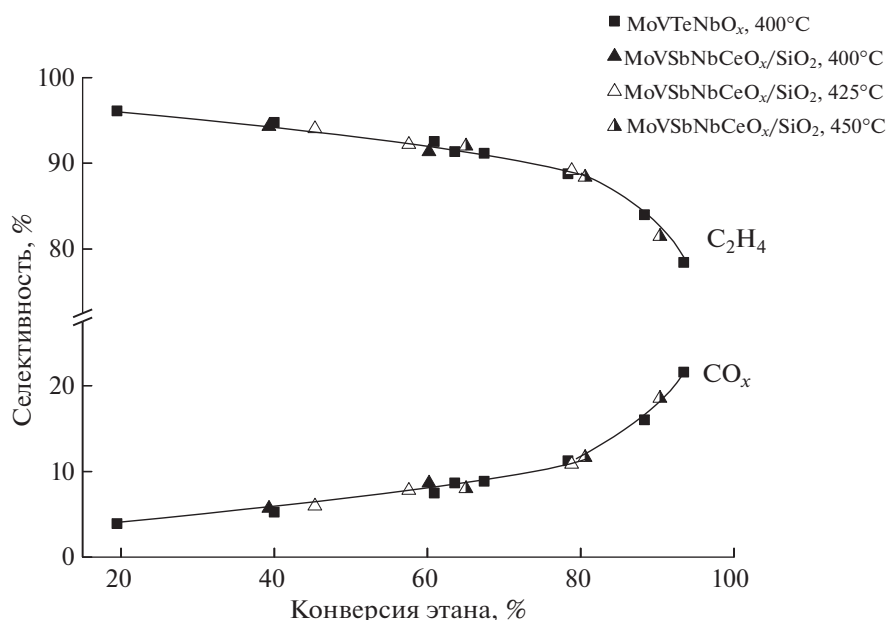


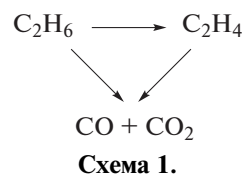
Рис. 1. Зависимость селективностей образования этилена (C_2H_4) и оксидов углерода (CO_x) от конверсии этана для катализаторов $\text{MoVSbNbCeO}_x/\text{SiO}_2$ (треугольники) и MoVTeNbO_x (квадраты) при температурах реакции 400–450 °C.

На рис. 2. для исследуемого образца $\text{MoVSbNbCeO}_x/\text{SiO}_2$ приведены зависимости скоростей расходования этана (W_1) и образования этилена (W_2) при температурах 400, 425 и 450 °C. Для сравнения представлены аналогичные характеристики для MoVTeNbO_x -катализатора. Видно, что в случае $\text{MoVSbNbCeO}_x/\text{SiO}_2$ скорости W_1 и W_2 , рассчитанные на 1 м² поверхности катализатора, значительно меньше таковых для MoVTeNbO_x -системы даже при температуре 450 °C. В то же время скорости W_1 и W_2 , отнесенные к 1 г катализатора, для полученного в настоящей работе Sb-содержащего образца при 450 °C даже несколько выше по сравнению с соответствующими показателями для Te-содержащего катализатора при 400 °C. В интервале температур 400–450 °C скорости общего превращения этана и образования этилена в расчете на 1 г активного компонента на $\text{MoVSbNbCeO}_x/\text{SiO}_2$ -катализаторе выше по сравнению с таковыми на MoVTeNbO_x -катализаторе.

На рис. 3 показаны зависимости конверсии этана и селективностей образования продуктов реакции при 450 °C в присутствии катализатора $\text{MoVSbNbCeO}_x/\text{SiO}_2$ при его длительной работе. Видно, что каталитические свойства не ухудшаются в течение 36 ч, что свидетельствует о достаточно хорошей стабильности катализатора в условиях реакционной смеси.

Из рис. 1 видно, что с увеличением конверсии этана селективность по этилену постепенно снижается, а селективность по CO и CO₂ возрастает. Такой вид зависимости позволяет описать про-

цесс окислительного дегидрирования этана на катализаторе $\text{MoVSbNbCeO}_x/\text{SiO}_2$ последовательно-параллельной схемой (схема 1) [16, 31, 50]:



Согласно этой схеме этилен и оксиды углерода образуются как непосредственно из этана, так и при доокислении этилена. Экстраполяция кривой зависимости селективности по этилену в точку нулевой конверсии этана позволяет оценить долю этилена, образующегося из этана. На катализаторе $\text{MoVSbNbCeO}_x/\text{SiO}_2$ эта величина составляет 96.0%.

Таким образом, сравнение каталитических свойств Sb-содержащего катализатора 50 мас. % $\text{Mo}_1\text{V}_{0.24}\text{Sb}_{0.23}\text{Nb}_{0.08}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_x/50$ мас. % SiO_2 со свойствами известного Te-содержащего катализатора $\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Te}_{0.23}\text{Nb}_{0.12}\text{O}_x$ при температурах 400–450 °C показывает, что полученный в настоящей работе катализатор характеризуется достаточно высокой каталитической активностью в реакции окислительного дегидрирования этана в этилен.

Синтезированный катализатор $\text{MoVSbNbCeO}_x/\text{SiO}_2$ имеет достаточно развитую пористую структуру. Его удельная поверхность составляет 15.7 м²/г, что существенно больше, чем поверхность MoVTeNbO_x -катализатора, величина которой не более 5–6 м²/г [16, 31, 36]. Объем мезопор для

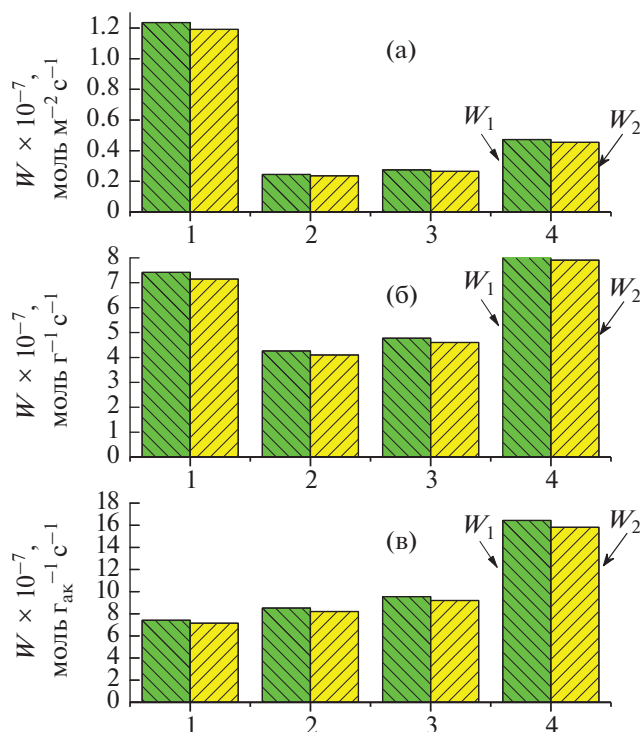


Рис. 2. Скорости расходования этана (W_1) и образования этилена (W_2) в расчете на 1 м^2 поверхности катализатора (а), 1 г катализатора (б) и 1 г активного компонента (в) для катализаторов MoVTenbO_x (1) и $\text{MoVSbNbCeO}_x/\text{SiO}_2$ (2, 3, 4) при конверсии этана 10% и температуре реакции 400 (1, 2), 425 (3) и 450°C (4).

$\text{MoVSbNbCeO}_x/\text{SiO}_2$ -катализатора равен $0.125 \text{ см}^3/\text{г}$, катализатор характеризуется довольно широким распределением пор по размерам с максимумом в области 20–30 нм (рис. 4), значительно превышающим таковой для MoVTenbO_x -катали-

затора [14]. Это может быть обусловлено присутствием в $\text{MoVSbNbCeO}_x/\text{SiO}_2$ достаточно большого количества диоксида кремния.

На рис. 5 представлена рентгенограмма свежеприготовленного катализатора $\text{MoVSbNbCeO}_x/\text{SiO}_2$, прокаленного при температуре 600°C. На рентгенограмме наряду с линиями присутствующих в образце фаз, в области $2\theta = 10^\circ\text{--}32^\circ$ четко наблюдается гало SiO_2 . Поэтому ниже на том же рисунке показана рентгенограмма этого катализатора после вычета гало, а также рентгенограммы фаз M1 и M2, рассчитанные методом Ритвельда из структурных данных, приведенных в [22, 26]. На рентгенограмме исследуемого образца четко виден интенсивный пик в области $2\theta = 22.20^\circ$, соответствующий фазе M1, и пик в области $2\theta = 36.1^\circ$, относящийся к фазе M2, а также другие пики, характерные для этих фаз. Пиков, принадлежащих к иным кристаллическим фазам, на рентгенограмме не регистрируется. Следовательно, синтезированный катализатор $\text{MoVSbNbCeO}_x/\text{SiO}_2$ по фазовому составу представляет собой смесь фаз M1 и M2.

В табл. 1 представлены результаты определения методом Ритвельда содержания фаз M1 и M2 в образце $\text{MoVSbNbCeO}_x/\text{SiO}_2$ и размер их кристаллов (ОКР). Содержание фаз M1 и M2 в активном компоненте равно 71.7 и 28.3% соответственно. Учитывая, что в состав полученного катализатора входит всего 50% активного компонента, а остальная часть представляет собой SiO_2 , содержание фаз M1 и M2 в катализаторе $\text{MoVSbNbCeO}_x/\text{SiO}_2$ составляет 35.85 и 14.15% соответственно, что существенно ниже значений этих показателей для массивного MoVTenbO_x -катализатора [16, 31]. Из данных, представленных в табл. 1, следует, что

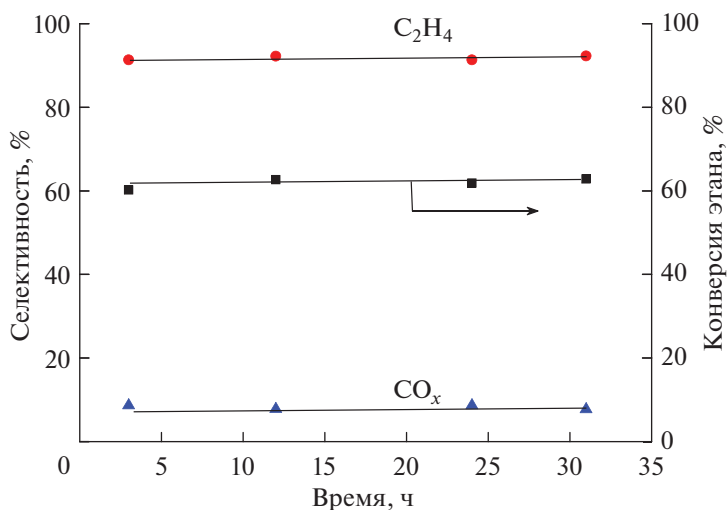


Рис. 3. Влияние длительности испытания катализатора $\text{MoVSbNbCeO}_x/\text{SiO}_2$ при температуре 400°C на конверсию этана и селективность образования этилена и оксидов углерода.

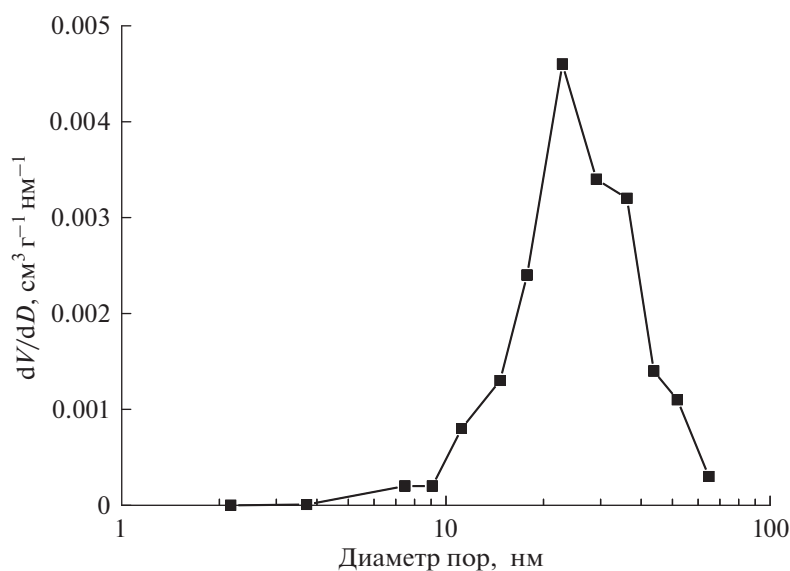


Рис. 4. Распределение мезопор по размерам для исходного прокаленного катализатора $\text{VMoSbNbCeO}_x/\text{SiO}_2$.

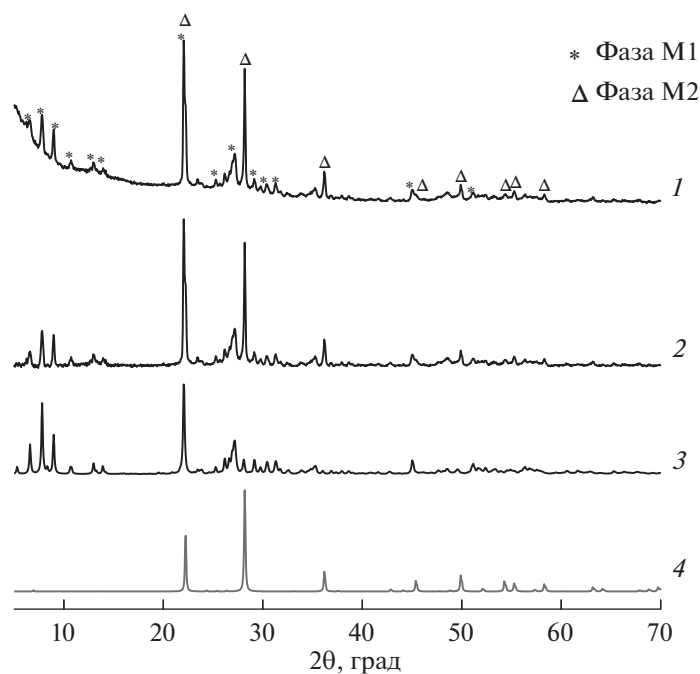


Рис. 5. Дифрактограммы образцов исходного реального катализатора $\text{MoVSbNbCeO}_x/\text{SiO}_2$ (1), этого же катализатора после вычета фона и гало SiO_2 (2) и модельных фаз M1 (3) и M2 (4).

размер ОКР фазы M1 (35.8 нм) в катализаторе $\text{MoVSbNbCeO}_x/\text{SiO}_2$ гораздо меньше, чем таковой для фазы M2 (66.5 нм). Это может быть связано непосредственно с присутствием SiO_2 в катализаторе. По-видимому, SiO_2 уменьшает агломерацию и спекание кристаллов фазы M1 при термообработке в большей степени, чем фазы M2.

На рис. 6 приведено сравнение рентгенограмм исходного катализатора и катализатора после

длительной работы в реакционной смеси. Видно, что рентгенограммы практически идентичны, новых кристаллических фаз не появляется. В то же время согласно данным табл. 1 содержание фазы M1 повышается до 80%, а фазы M2 снижается. После длительных каталитических испытаний в фазе M1 параметры кристаллической решетки a и b несколько увеличиваются, а параметр c уменьшается; для фазы M2 наблюдается незна-

Таблица 1. Структурные параметры фаз М1 и М2 исходного катализатора и катализатора после работы в реакционной смеси

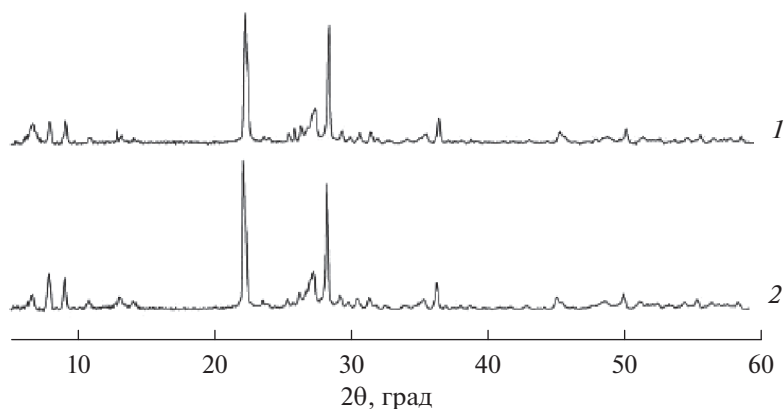
Параметры	Катализатор			
	исходный		после реакции	
	М1	М2	М1	М2
Пространственная группа	<i>Pba2</i>	<i>Pmm2</i>	<i>Pba2</i>	<i>Pmm2</i>
Параметры решетки, Å	$a = 21.1026$ $b = 26.5995$ $c = 4.0191$	$a = 12.6736$ $b = 7.2942$ $c = 3.9900$	$a = 21.1298$ $b = 26.6350$ $c = 4.0013$	$a = 12.6056$ $b = 7.3096$ $c = 4.0250$
Содержание фазы, %	71.7	28.3	80.4	19.8
Размер кристалла (ОКР), нм	35.8	66.6	29.4	70.3

чительное уменьшение параметра a и рост параметров b и c . Размеры ОКР М1 и М2 фаз под воздействием реакционной смеси значительно не изменяются. Из сопоставления полученных данных следует, что реакционная среда не оказывает существенного влияния на фазовый состав катализатора: основные кристаллические фазы М1 и М2 сохраняются, происходят лишь некоторые изменения параметров кристаллических ячеек, что требует дальнейшего более глубокого рентгенографического исследования их структуры.

Для уточнения фазового состава катализатора и определения химического состава фаз исходный катализатор был исследован методом ДР. На рис. 7а представлены кинетические кривые растворения Mo, V, Sb и Nb и стехиограммы V/Mo, Sb/Mo, Nb/Mo от времени растворения пробы. Видно, что на стехиограмме V/Mo присутствуют два линейных участка, переходящих один в другой, с постоянными молярными соотношениями $V/Mo = 0.29 \pm 0.01$ и $V/Mo = 0.24 \pm 0.02$. Эти данные свидетельствуют о наличии в катализаторе двух фаз, содержащих фрагменты $V_{0.29}Mo_1$ и $V_{0.24}Mo_1$. В области этих участков регистрируется еще два

линейных участка с постоянными молярными соотношениями $Sb/Mo = 0.31 \pm 0.02$ и $Sb/Mo = 0.09 \pm 0.02$. Это позволяет добавить к формулам фрагментов $V_{0.29}Mo_1$ и $V_{0.24}Mo_1$ сурьму в соответствующих количествах: $Mo_1V_{0.29}Sb_{0.31}$ и $Mo_1V_{0.24}Sb_{0.09}$. Стехиограмма Nb/Mo в интервале времени растворения 47–70 мин (рис. 7а) имеет линейный участок, характеризующийся молярным соотношением $Nb/Mo = 0.11 \pm 0.01$, что доказывает наличие в составе фрагмента $Mo_1V_{0.24}Sb_{0.09}$ соответствующего количества ниобия – $Mo_1V_{0.24}Sb_{0.09}Nb_{0.11}$. На рис. 7б показано растворение обнаруженных в катализаторе фаз постоянного состава: $Mo_1V_{0.29}Sb_{0.31}$, обозначенной как Ф1, и $Mo_1V_{0.24}Sb_{0.09}Nb_{0.11}$, обозначенной как Ф2. Видно, что растворение фазы Ф1 происходит одновременно с кремнием в соляной кислоте, а Ф2 фаза растворяется одновременно с кремнием в HF. Это может говорить о стабилизации фаз Ф1 и Ф2 на поверхности диоксида кремния.

Кроме того, анализ полученных результатов свидетельствует, что после вычитания сурьмы, принадлежащей фазам Ф1 и Ф2, на кинетической кривой (рис. 7б) остаются еще две формы сурьмы.

**Рис. 6.** Диффрактограммы исходного катализатора $MoVSbNbCeO_x/SiO_2$ (1) и этого же катализатора после длительной работы в реакционной смеси (2).

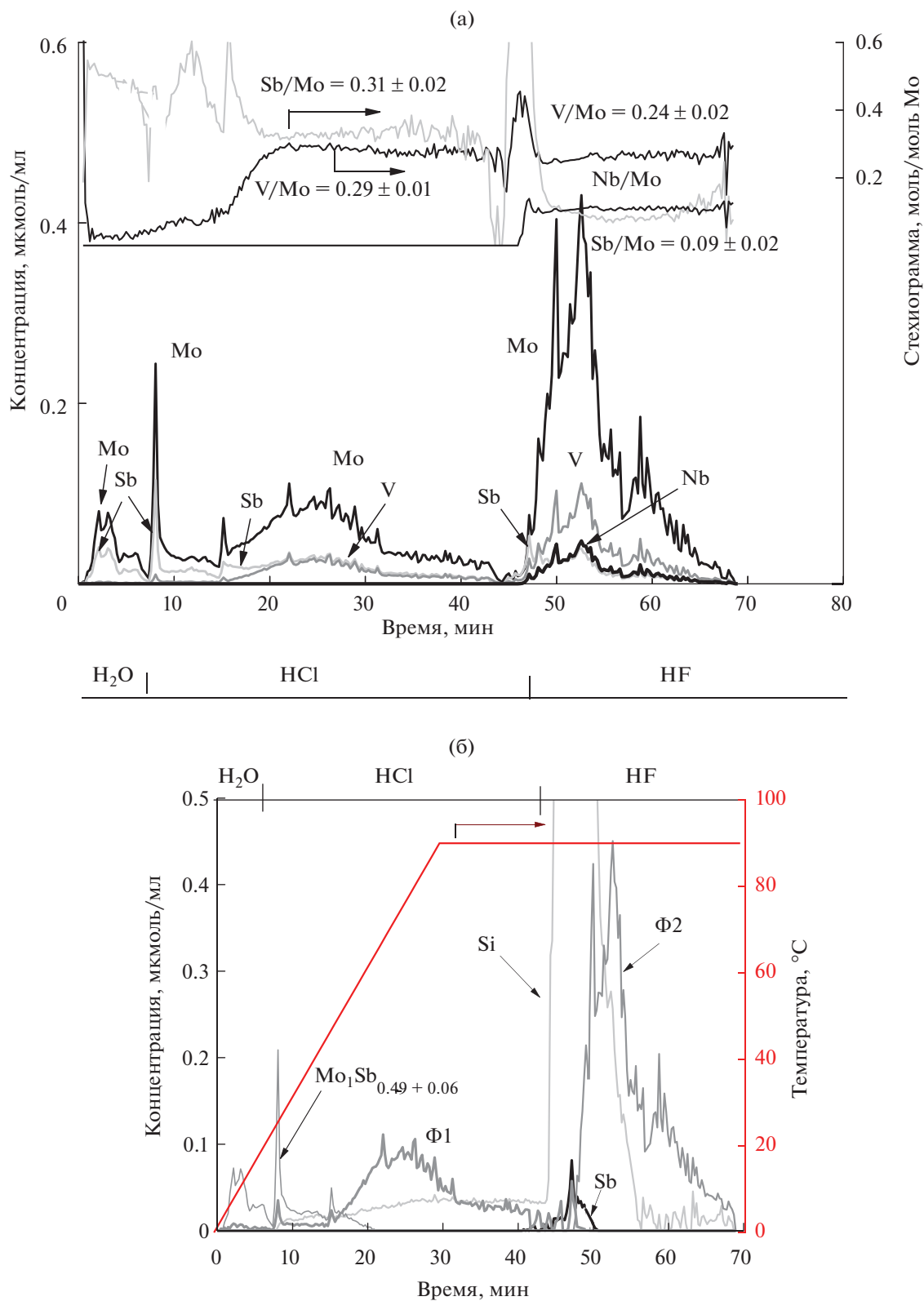


Рис. 7. Кинетические кривые растворения Mo, V, Sb, Nb и стехиограммы V/Mo, Sb/Mo, Nb/Mo (а); кинетические кривые растворения $\text{Mo}_1\text{Sb}_{0.49}$, фаз $\Phi 1$ ($\text{Mo}_1\text{V}_{0.29}\text{Sb}_{0.31}$) и $\Phi 2$ ($\text{Mo}_1\text{V}_{0.24}\text{Sb}_{0.09}\text{Nb}_{0.11}$) и соединений Sb и Si (б).

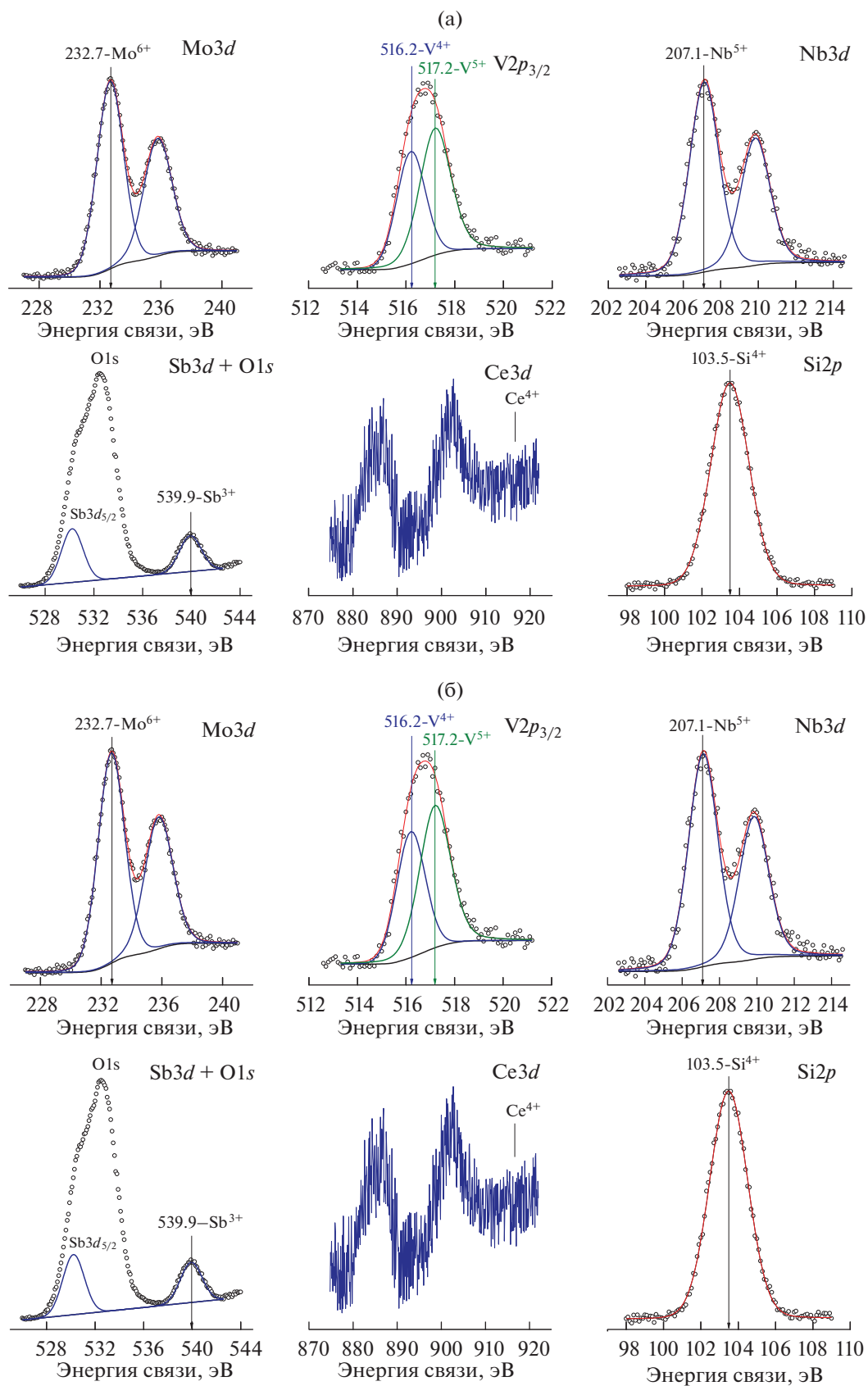


Рис. 8. РФЭ-спектры элементов на поверхности исходного катализатора $\text{VMoSbNbCeO}_x/\text{SiO}_2$ (а) и этого же катализатора после длительной работы в реакционной смеси (б).

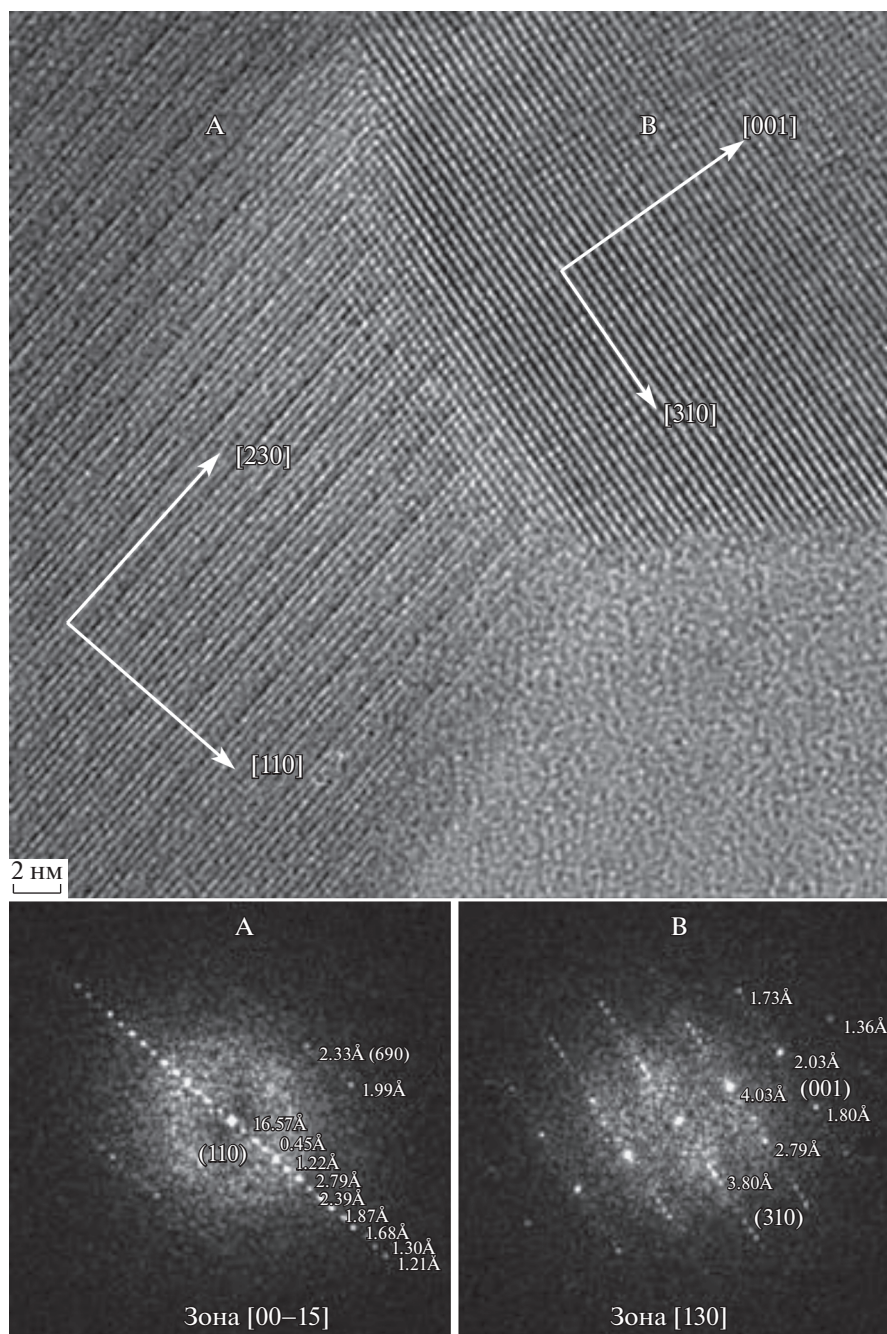


Рис. 9. Электронно-микроскопические снимки частиц фаз M1 (A) и M2 (B) и соответствующие им Фурье-дифрактограммы.

Одна форма (1.8 отн. %) растворяется в HF и, вероятнее всего, относится к оксиду сурьмы, другая растворяется в соляной кислоте вместе с молибденом. Стехиограмма Sb/Mo переменна во времени ($\text{Sb/Mo} = 0.49 \pm 0.06$), что в соответствии с принципами ДР свидетельствует об отсутствии стехиометрического соединения между Mo и Sb. Тот факт, что оба эти элемента начинают и заканчивают растворение одновременно, позволяет предположить присутствие пространственно

неоднородной фазы (7.4 отн. %) переменного состава $\text{Mo}_1\text{Sb}_{0.49 \pm 0.06}$.

К сожалению, содержание церия в катализаторе определить не удалось. Церий и ниобий анализируются в монохроматоре поочередно, и сложность связана с выбором подходящей спектральной линии церия, свободной от спектральных помех, создаваемых ниобием. Чувствительные линии церия, в основном, располагаются в области

спектра 340–440 нм, которая также сильно насыщена и линиями ниобия, поэтому можно ожидать спектральное наложение линий Nb на линию Ce, которая может быть использована при его определении.

Таким образом, по данным ДР в катализаторе обнаруживается присутствие двух основных фаз Ф1 и Ф2. Сопоставление полученных результатов с данными РФА и литературными сведениями позволяет отнести фазу Ф1 к фазе М2, а фазу Ф2 — к фазе М1. Следовательно, химический состав фазы М1 (без учета содержания Ce) соответствует $\text{Mo}_1\text{V}_{0.24}\text{Sb}_{0.09}\text{Nb}_{0.11}$, а состав фазы М2 — $\text{Mo}_1\text{V}_{0.29}\text{Sb}_{0.31}$. Соединения $\text{Mo}_1\text{Sb}_{0.49 \pm 0.06}$ и небольшое количество оксида Sb рентгенографически не определяются.

Анализ обзорного РФЭ-спектра Sb-содержащего катализатора $\text{MoVSbNbCeO}_x/\text{SiO}_2$ показал, что поверхностный состав образца соответствует заданному, никаких дополнительных химических элементов не обнаружено. Для уточнения химического состояния элементов в катализаторе и их поверхностных концентраций были проанализированы узкие спектральные регионы элементов поверхности исходного образца и образца после реакции. В исходном катализаторе (рис. 8а) в спектре $\text{Mo}3d$ значение энергии связи $\text{Mo}3d_{5/2}$ составляет 232.8 ± 0.1 эВ, что соответствует состоянию Mo^{6+} [51, 52]. В спектре $\text{V}2p$ пик $\text{V}2p_{3/2}$ описывается двумя компонентами с энергиями связи 516.2 ± 0.1 и 517.2 ± 0.1 эВ, которые относятся к состояниям V^{4+} и V^{5+} [53–55]. Проведенные оценки показывают, что соотношение $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$ на поверхности исходного катализатора равно ~ 0.6 . В спектре $\text{Nb}3d$ энергия связи пика $\text{Nb}3d_{5/2}$ составляет 207.1 ± 0.1 эВ и соответствует состоянию Nb^{5+} [56, 57]. На рис. 8а также представлен спектральный регион $\text{Sb}3d + \text{O}1s$. В связи с тем, что более интенсивный пик $\text{Sb}3d_{5/2}$ перекрывается с линией $\text{O}1s$, идентификацию химического состояния сурьмы проводили по пику $\text{Sb}3d_{3/2}$. Значение энергии связи этого пика равно 539.9 ± 0.1 эВ, что характерно для состояния Sb^{3+} [58, 59]. Анализ спектрального региона $\text{Ce}3d$ показывает наличие пиков с энергией связи 886.0 эВ ($\text{Ce}^{3+}3d_{5/2}$) и 901.7 эВ ($\text{Ce}^{3+}3d_{3/2}$), типичных для состояния Ce^{3+} . Пики с энергией связи, характерной для состояния Ce^{4+} (916.6 ± 0.2 эВ) отсутствуют. Это указывает на то, что церий находится преимущественно в состоянии Ce^{3+} [58, 60]. Энергия связи пика $\text{Si}2p$ (103.5 эВ) характерна для SiO_2 [46].

Анализ РФЭ-спектров образца, подвергнутого испытаниям в реакционной смеси (рис. 8б) свидетельствует о том, что в катализаторе не происходит изменения валентного состояния элементов Mo^{6+} , Nb^{5+} , Sb^{3+} , Ce^{3+} , $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$, но при этом уве-

личивается концентрация пятивалентного ванадия: соотношение $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$ возрастает от 0.6 до 1.2.

На электронно-микроскопическом снимке высокого разрешения Sb-содержащего катализатора (рис. 9) отчетливо видно два типа частиц (А и В) с хорошо упорядоченной кристаллической структурой. Согласно Фурье-дифрактограмме, полученной с этого изображения, кристаллическая структура частицы А соответствует фазе М1, а кристаллическая структура частицы В достоверно может быть отнесена к фазе М2 [26]. На электронно-микроскопическом снимке также четко регистрируется образование когерентной межфазной границы между микрокристаллами фаз М1 и М2. Можно предположить, что Ce в небольших количествах может быть стабилизирован в области межфазной границы, образованной микрокристаллами фаз М1 и М2. Отметим, что данный тип межфазной границы является основной микроструктурной особенностью структурного устройства синтезированного катализатора $\text{MoVSbNbCeO}_x/\text{SiO}_2$, и ранее в катализаторах такого типа она не наблюдалась. Вопрос о структурной модели границы будет изучен в наших дальнейших работах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на основании полученных данных можно заключить, что использование Sb вместо Те позволяет получать достаточно эффективные и стабильные катализаторы для процесса окислительного дегидрирования этана в этилен. Так, на катализаторе 50 мас. % $\text{Mo}_1\text{V}_{0.24}\text{Sb}_{0.23}\text{Nb}_{0.08}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_x/50$ мас. % SiO_2 , приготовленном в настоящей работе, выход этилена составляет 74% (селективность по этилену — 81.5% и при конверсии этана — 91.0%). На сегодняшний день это лучший из известных в литературе показателей для Sb-содержащих катализаторов в ОДЭ. Катализатор длительное время устойчиво работает в условиях реакционной среды без изменения фазового состава и ухудшения каталитических свойств.

Катализатор может быть приготовлен смешением водных растворов парамолибдата аммония, метаванадата аммония, нитрата церия, Sb_2O_3 , SiO_2 и оксалата ниобия при 50–80°C с последующей распылительной сушкой суспензии и прокаливанием в токе гелия при 350 и 600°C в течение 2 ч.

В основном катализатор представляет собой смесь оксидных фаз с орторомбической М1 и гексагональной М2 кристаллической структурой в количестве 71.7 и 28.3%. По данным метода ДР химический состав фазы М1 соответствует $\text{Mo}_1\text{V}_{0.24}\text{Sb}_{0.09}\text{Nb}_{0.11}$, а состав фазы М2 — $\text{Mo}_1\text{V}_{0.29}\text{Sb}_{0.31}$. Кроме того в катализаторе присутствует небольшое количество аморфного молибден-сурьмяного соединения. По данным РФЭС основные эле-

менты в катализаторе находятся в валентных состояниях Mo^{6+} , Nb^{5+} , Sb^{3+} , Ce^{3+} , $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$, которые не меняются под воздействием реакционной среды. Наблюдается лишь повышение концентрации пентавалентного ванадия: соотношение $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$ увеличивается от 0.6 до 1.2.

Характерной особенностью Sb-содержащего катализатора является формирование межфазной границы между кристаллами М1 и М2, выявленное методом ПЭМВР. Предположительно, это может привести к образованию активного состояния в катализаторе, обеспечивающего улучшенные каталитические свойства. Окислительно-восстановительные свойства катализатора в области межфазной границы могут отличаться от таковых для чистых фаз М1 и М2.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность В.Ю. Гаврилову и А.В. Ищенко за помощь в экспериментальной работе.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено в рамках бюджетного проекта Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Baroi G., Gaffney A.M., Fushimi R. // Catal. Today. 2017. V. 298. P. 138.
2. Valente J.S., Armendariz-Herrera H., Quintana-Solorzano R., Angel P., Nava N., Masso A., Lopez Nieto J.M. // ACS Catal. 2014. V. 4. P. 1292.
3. Бондарева В.М., Кардаш Т.Ю., Ищенко Е.В., Соболев В.И. // Катализ в промышленности. 2014. № 6. С. 38. (Bondareva V.M., Kardash T.Yu., Ishchenko E.V., Sobolev V.I. // Catal. Ind. 2015. V. 7. P. 104.)
4. Bhasin M.M., McCain J.H., Vora B.V., Imai T., Pujado P.R. // Appl. Catal. A: Gen. 2001. V. 221. P. 397.
5. Cavani F., Trifirò F. // Catal. Today. 1995. V. 24. P. 307.
6. Xie Q., Chen L., Weng W., Wan H. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2005. V. 240. P. 191.
7. Valente J.S., Quintana-Solorzano R., Armendariz-Herrera H., Barragan-Rodríguez G., Lopez Nieto J.M. // Ind. Eng. Chem. Res. 2014. V. 53. P. 1775.
8. Sanfilipp D., Miracca I. // Catal. Today. 2006. V. 111. P. 133.
9. Lopez Nieto J.M., Botella P., Vazquez M.I., Dejoz A. // Chem. Commun. 2002. P. 1906.
10. Lopez Nieto J.M., Botella P., Vazquez M.I., Dejoz A. Pat. 03/064035 A1 WO, 2003.
11. Lopez Nieto J.M., Botella P., Vazquez M.I., Dejoz A. Pat. 7319179 B2 US, 2008.
12. Solsona B., Vazquez M.I., Ivars F., Dejoz A., Concepcion P., Lopez Nieto J.M. // J. Catal. 2007. V. 252. P. 271.
13. Nguyen T.T., Burel L., Nguyen D.L., Pham-Huu C., Millet J.M. // Appl. Catal. A: Gen. 2012. V. 433. P. 41.
14. Nguyen T.T., Aouine M., Millet J.M.M. // Catal. Commun. 2012. V. 21. P. 22.
15. Botella P., Garcia-Gonzalez E., Dejoz A., Lopez Nieto J.M., Vazquez M., Gonzalez-Calbet J. // J. Catal. 2004. V. 225. P. 428.
16. Ishchenko E.V., Kardash T.Y., Gulyaev R.V., Ishchenko A.V., Sobolev V.I., Bondareva V.M. // Appl. Catal. A: Gen. 2016. V. 514. P. 1.
17. McCain J.H. Pat. 5524236 US, 1985.
18. Nguyen T.T., Deniau B., Delichere P., Millet J.M.M. // Top. Catal. 2014. V. 57. P. 1152.
19. Baca M., Millet J.M.M. // Appl. Catal. A: Gen. 2005. V. 279. P. 67.
20. Murayama H., Vitry D., Ueda W., Fuchs G., Anne M., Dubois J.L. // Appl. Catal. A: Gen. 2007. V. 318. P. 137.
21. DeSanto P., Buttrey D.J., Grasselli R.K., Lugmair C.G., Volpe A.F., Toby B.H., Vogt T. // Top. Catal. 2003. V. 23. P. 23.
22. DeSanto P.J., Buttrey D.J., Grasselli R.K., Lugmair C.G., Volpe A.F., Toby B.H., Vogt T. // Z. Crystallogr. 2004. V. 219. P. 152.
23. Sadakane M., Yamagata K., Kodato K., Endo K., Toriumi K., Ozawa Y., Ozeki T., Nagai T., Matsui Y., Sakaguchi N., Pyrz W.D., Buttrey D.J., Blom D.A., Vogt T., Ueda W. // Angew. Chem. 2009. V. 48. № 21. P. 3782.
24. Aouine M., Dubois J.L., Millet J.M.M. // ACS Catal. 2016. V. 6. P. 4775.
25. Deniau B., Millet J.M.M., Loidanta S., Christin N., Dubois J.L. // J. Catal. 2008. V. 260. P. 30.
26. Li X., Buttrey D.J., Blom D.A., Vogt T. // Top. Catal. 2011. V. 54. P. 614.
27. Wagner J.B., Timpe O., Hamid F.A., Trunschke A., Wild U., Su D.S., Widi R.K., Hamid S.B.A., Schlögl R. // Top. Catal. 2006. V. 38. P. 51.
28. Hävecker M., Wrabetz S., Kröhnert J., Csepei L.-I., Naumann R., Kolen'ko Y.V., Girgsdies F., Schlögl R., Trunschke A. // J. Catal. 2012. V. 285. P. 48.
29. Lopez Nieto J.M., Botella P., Concepción P., Dejoz A., Vázquez M.I. // Catal. Today. 2004. V. 91–92. P. 241.
30. Oliver J.M., López Nieto J.M., Botella P., Mifsud A. // Appl. Catal. A: Gen. 2004. V. 257. P. 67.
31. Kardash T.Yu., Lazareva E.V., Svintsitskiy D.A., Ishchenko A.V., Bondareva V.M., Neder R.B. // RSC Adv. 2018. V. 8. P. 35903.
32. Deniau B., Nguyen T.T., Delichere P., Safonova O., Millet J.M.M. // Top. Catal. 2013. V. 56. P. 1952.
33. Ivars F., Solsona B., Hernandez S., Lopez-Nieto J.M. // Catal. Today. 2010. V. 149. P. 260.
34. Mishanin I.I., Kalenchuk A.N., Maslakov K.I., Lunin V.V., Koklin A.E., Finashina E.D., Bogdan V.I. // Russ. J. Phys. Chem. 2016. V. 90. P. 1132.
35. Chu B., Truter L., Nijhuis T.A., Cheng Y. // Appl. Catal. A: Gen. 2015. V. 498. P. 99.

36. *Ishchenko E.V., Gulyaev R.V., Kardash T.Yu., Ishchenko A.V., Gerasimov E.Yu., Sobolev V.I., Bondareva V.M.* // Appl. Catal. A: Gen. 2017. V. 534. P. 58.
37. *Yun Y.S., Lee M., Sung J., Yun D., Kim T.Y., Park H., Lee K.R., Song C.K., Kim Y., Lee J., Seo Y.J., Song I.K., Yi J.* // Appl. Catal. B: Env. 2018. V. 237. P. 554.
38. *Svintsitskiy D.A., Kardash T.Yu., Lazareva E.V., Sarayev A.A., Derevyannikova E.A., Vorokhta M., Šmíd B., Bondareva V.M.* // Appl. Catal. A: Gen. 2019. V. 579. P. 141.
39. *Zenkovets G.A., Bondareva V.M., Shutilov A.A., Ivanova G.G., Shadrina L.A., Sobolev V.I.* Пат. 2552984 C1, Ru, 2015.
40. *Andrushkevich T.V., Popova G.Y., Chesalov Y.A., Ischenko E.V., Kramov M.I., Kaichev V.V.* // Appl. Catal. A: Gen. 2015. V. 506. P. 109.
41. *Ischenko E.V., Andrushkevich T.V., Popova G.Y., Chesalov Y.A., Plyasova L.M., Ischenko A.V., Kardash T.Yu., Dovlitova L.S.* // Cat. Ind. 2010. № 2. P. 291.
42. Topas 4.3. Bruker AXS. Germany. 2015.
43. Database: Inorganic Crystal Structure Database, ICSD. In Release 2008. Fachinformationszentrum Karlsruhe D #8211 1754 Eggenstein #8211 Leopoldshafen, Germany, 2008.
44. *Малахов В.В., Васильева И.Г.* // Успехи химии. 2008. Т. 77. № 4. С. 370.
45. *Малахов В.В., Болдырева Н.Н., Власов А.А., Довлитова Л.С.* // Журн. аналит. химии. 2011. Т. 66. № 5. С. 473. (*Malakhov V.V., Boldy'reva N.N., Vlasov A.A., Dovlitova L.S.* // J. Analyt. Chem. 2011. V. 66. № 5. P. 458).
46. *Moudler J., Stickle W., Sobol P., Bomben K.* Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. Perkin-Elmer Corp.: Eden. Prairie, MN, 1992.
47. *Scofield J.H.* // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 1976. V. 8. P. 129. [https://doi.org/10.1016/0368-2048\(76\)80015-1](https://doi.org/10.1016/0368-2048(76)80015-1)
48. <http://xpspeak.software.informer.com/4.1/>
49. *Бондарева В.М., Ищенко Е.В., Шадрина Л.А., Соболев В.И.* // Катализ в промышленности. 2015. Т. 15. № 6. С. 36. (*Bondareva V.M., Ishchenko E.V., Shadrina L.A., Sobolev V.I.* // Catal. Ind. 2016. V. 8. P. 112.)
50. *Gärtner C.A., Van Veen A.C., Lercher J.A.* // Chem-CatChem. 2013. V. 5. P. 3196.
51. *Sanders A.F.H., De Jong A.M., De Beer V.H.J., Van Veen C.A., Niemantsverdriet J.W.* // Appl. Surf. Sci. 1999. V. 144–145. P. 380.
52. *Saih Y., Segawa K.* // Appl. Catal. A: Gen. 2009. V. 353. P. 258.
53. *Demeter M., Neumann M., Reichelt W.* // Surf. Sci. 2000. V. 454–456. P. 41.
54. *Silversmit G., Depla D., Poelman H., Marin G.B., De Gryse R.* // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 2004. V. 135. P. 167.
55. *Sawatzky G.A., Post D.* // Phys. Rev. B. 1979. V. 20. P. 1546.
56. *Farahani M.D., Dasireddy V.D.B.C., Friedrich H.B.* // ChemCatChem. 2018. V. 10. P. 2059.
57. *Xue J., Wang R., Zhang Z., Qiu S.* // Dalton Trans. 2016. V. 45. P. 16519.
58. *He G.-H., Liang C.-J., Ou Y.-D., Liu D.-N., Fang Y.-P., Xu Y.H.* // Mater. Res. Bull. 2013. V. 48. P. 2244.
59. *Li L., Zhang Y.X., Fang X.S., Zhai T.Y., Liao M.Y., Wang H.Q., Li G.H., Koide Y., Bando Y., Golberg D.* // Nanotechnol. 2011. V. 22. P. 165704.
60. *Xu J., Overbury S.H.* // J. Catal. 2004. V. 222. P. 167.

Properties of the Multicomponent MoVSbNbCeO_x/SiO₂ Catalyst for Oxidative Dehydrogenation of Ethane to Ethylene

**G. A. Zenkovets^{1,*}, A. A. Shutilov¹, V. M. Bondareva¹, L. S. Dovlitova¹,
V. I. Sobolev¹, A. S. Marchuk¹, S. V. Tsybulya¹, and I. P. Prosvirin¹**

¹*Boriskov Institute of Catalysis SB RAS, Lavrentieva St. 5, Novosibirsk, 630090 Russia*

*e-mail: zenk@catalysis.ru

The multicomponent oxide catalyst MoVSbNbCeO_x/SiO₂ with a high catalytic activity in the oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene was prepared by spray drying a suspension of aqueous solutions of the starting components followed by heat treatment in He at 350 and 600°C. At a temperature of 400–450°C in a wide range of the ethane conversion, the catalyst is characterized by a sufficiently high activity and selectivity for ethylene. The maximum yield of ethylene on the catalyst is 74% (the conversion of ethane is 91%, the selectivity of ethylene is 81.5%) which significantly exceeds the yield of the known from literature Sb-containing catalysts. The catalyst stably works for a long time under the reaction conditions without changing the phase composition and deteriorating the catalytic characteristics. It has been shown that the catalytic properties of the obtained catalyst are comparable to those of one of the best MoVTeNbO_x catalysts in this process. However, the use of Te-containing catalyst is limited by the high toxicity and volatility of tellurium during its preparation and operation. According to the results of X-ray phase analysis, the main components of the catalyst are phases M1 and M2, stabilized on the SiO₂ surface. The HRTEM data show that the structural feature of the catalyst is the presence of an interface boundary formed by crystals of the M1 and M2 phases intergrown coherently.

Keywords: ethane oxidative dehydrogenation to ethylene, catalyst MoVSbNbCeO_x/SiO₂, microstructure

УДК 541.128:546.776

НОВЫЙ СПОСОБ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ АЛКИЛИРОВАНИЯ НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОГЕНИЗИРОВАННОГО $AlCl_3$

© 2021 г. В. И. Быков*, Б. А. Беляев*

*«ФГБУН Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,
Ленинский просп., 29, Москва, 119991 Россия*

**e-mail: bykov@ips.ac.ru*

Поступила в редакцию 24.03.2020 г.

После доработки 27.05.2020 г.

Принята к публикации 28.09.2020 г.

Предложен новый способ получения активных низкотемпературных гетерогенных катализаторов алкилирования и трансалкилирования ароматических соединений на основе хлорида алюминия, закрепленного на поверхности силикагеля. Реакция алкилирования идет с высокой скоростью при комнатной температуре. Так, конверсия гексена-1 при алкилировании бензола или толуола близка к 100% уже через 5 мин после начала процесса. Реакция трансалкилирования протекает на тех же катализаторах, но при больших температурах и с более низкими скоростями. Так, при температуре 80°C конверсия дигексилбензола через 1 ч достигает 75%. При алкилировании бензола этиленом (комнатная температура, давление этилена — 5 атм) через 45 мин после начала реакции образуется 39.2% этилбензола и только 3.6% диэтилбензолов (три изомера положения).

Ключевые слова: алкилирование, ароматические соединения, гетерогенные катализаторы, хлорид алюминия

DOI: 10.31857/S0453881121020027

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что хлорид алюминия катализирует такие важные реакции, как алкилирование, ацилирование, изомеризация, олигомеризация и другие. Одним из самых крупнотоннажных производств является получение этилбензола алкилированием бензола этиленом. В настоящее время в мире существует 70 установок по его производству: в 17 до сих пор используют гомогенный катализатор — раствор хлорида алюминия, а в 53 — цеолитные катализаторы, из них 28 применяют газофазную технологию, а 25 — жидкофазную [1]. Каждая из этих технологий имеет свои преимущества и недостатки. Гомогенный процесс протекает при низких температурах (25°C), однако сложности, связанные с отделением катализатора и большим количеством сточных вод, перевешивают достоинства, и предпочтительными являются высокотемпературные (200–300°C) гетерогенные технологии в основном на основе цеолитов [1].

Гетерогенные катализаторы на основе хлористого алюминия, закрепленного на поверхности минерального носителя, могут сочетать достоинства гомогенного и гетерогенного процессов

алкилирования. Хлористый алюминий можно закрепить на поверхности минерального носителя с использованием растворителей [2, 3] или обработки подложки его парами [4].

Недавно нами было показано, что гетерогенные катализаторы на основе пентахлорида ниобия и силикагеля обладают высокой активностью в реакции алкилирования [5]. Катализаторы синтезируются с помощью разработанного нами метода твердофазного синтеза. Ранее этот подход был применен для получения активных низкотемпературных катализаторов метатезиса олефинов на основе пентахлорида или оксотетрахлорида молибдена [6–9].

В настоящей работе мы сообщаем о синтезе активных катализаторов алкилирования и трансалкилирования ароматических соединений (бензол, толуол), олефинами (гексен-1, этилен) на основе хлорида алюминия, закрепленного на поверхности силикагеля с использованием твердофазного способа или с применением растворителя (1,2-дихлорэтан).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализатора К-1

Твердофазная методика синтеза катализатора К-1 аналогична описанной в [5]. Силикагель марки КСК (размер частиц 0.31–0.34 мм, удельная поверхность 200 м²/г) прокаливали в вакууме (1×10^{-4} Торр) при температуре 300°C в течение 2 ч, затем охлаждали в вакууме до комнатной температуры и заполняли ампулу аргоном высокой чистоты, а после добавляли навеску мелкодисперсного безводного AlCl_3 (14 мас. % в расчете на SiO_2) и перемешивали. Снова создавали вакуум и выделяющийся HCl собирали в ловушку с жидким азотом. После определенного промежутка времени HCl переконденсировали в емкость с известным объемом воды. Полученный раствор титровали 0.1 N NaOH , что позволяло определить динамику взаимодействия AlCl_3 с поверхностными группами силикагеля и полноту его превращения.

Приготовление катализатора К-2

Синтез катализатора К-2 с использованием в качестве растворителя дихлорэтана осуществляли по следующей методике. К 10 г прокаленного силикагеля добавляли 1.52 г AlCl_3 и перемешивали. Затем приливали 20 мл дихлорэтана и нагревали при температуре 80°C в течение 3 ч. При нагревании выделяется HCl и происходит изменение цвета силикагеля с бежевого на темно-коричневый, что связано с образованием комплекса AlCl_3 с дихлорэтаном, при этом раствор остается прозрачным, бесцветным. Непрореагировавший дихлорэтан удаляли в вакууме.

Алкилирование проводили в термостатируемом стеклянном или стальном реакторе с магнитной мешалкой. В реактор загружали исходные ароматические соединения (бензол или толуол), а затем катализатор и гексен-1, или создавали давление этилена.

Контроль за чистотой исходных соединений, а также за ходом реакций выполняли методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с применением хроматографа ЛХМ-8МД (Россия) с пламенно-ионизационным детектором (кварцевая капиллярная колонка 40 м $\times$ 0.2 мм), стационарные фазы – СКТФП, газ-носитель – H_2 . Анализы проводили в условиях линейного программирования температуры (20°C/мин) от 35 до 200°C. Масс-спектры электронного удара (ЭУ) регистрировали на приборе 95 XL 70 (“Finigan MAT”, США, 70 эВ). Все реакции, а также подготовку исходных соединений, осуществляли в атмосфере аргона особой степени чистоты с использованием в качестве осушителей LiAlH_4 или Na . Чистота исходных соединений по данным ГЖХ была выше 99.0%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что при комнатной температуре реакция взаимодействия AlCl_3 с носителем протекает очень медленно: за 6 ч прореагировало лишь 6% хлорида алюминия. Следует отметить, что NbCl_5 за это время полностью превращается при взаимодействии с гидроксильными группами силикагеля. При температуре 80°C за 3 ч AlCl_3 количественно реагирует с гидроксильными группами с возникновением одной ковалентной связи (схема 1):

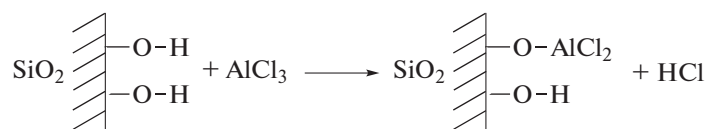


Схема 1.

Алкилирование бензола или толуола протекает с образованием моно- и дигексилпроизводных бензола или толуола (табл. 1 и 2). Все опыты по алкилированию гексеном-1 проводили при температуре 25°C и мольном отношении AlCl_3 : бензол/толуол : гексен-1 = 1 : 200 : 40. Во всех экспериментах полная конверсия гексена-1 достигается уже через 5 мин после начала реакции. В случае бензола получены два изомера положения – 2-фенилгексан и 3-фенилгексан (50.0 и 28.0% соответственно для К-1 и 48.0 и 23.0% для К-2), а также семь изомеров дизамещенных гексилбен-

золов в суммарном количестве 22.0 (К-1) и 29.0% (К-2) (табл. 1).

Реакция толуола с гексеном-1 в тех же условиях приводит к четырем изомерам положения монозамещенных толуолов в сумме 87 (К-1) и 93% (К-2) (табл. 2) и четырнадцати изомерам положения дизамещенных толуолов в сумме 13 (К-1) и 7% (К-2) (табл. 2). Это различие в содержании дизамещенных толуолов, вероятно, связано с тем, что в состав активного центра катализатора К-2 входит 1,2-дихлорэтан в качестве лиганда.

Таблица 1. Состав катализата алкилирования бензола гексеном-1 в присутствии катализаторов К-1 и К-2

Состав катализата алкилирования бензола гексеном-1	Катализатор	
	К-1	К-2
	мас. %	
3-Фенилгексан	28.0	23.0
2-Фенилгексан	50.0	48.0
Сумма монозамещенных бензолов	78.0	71.0
Сумма дигексилбензолов*	22.0	29.0
Общая сумма	100.0	100.0

* Состав дигексилбензолов (мас. %) в порядке времени выхода из колонки ГЖХ: для К-1 – 0.5, 2.0, 2.5, 7.0, 3.0, 6.0, 1.0; для К-2 – 0.5, 2.2, 3.0, 8.3, 3.5, 8.7, 2.8.

Таблица 2. Состав катализата алкилирования толуола гексеном-1 в присутствии катализаторов К-1 и К-2

Состав катализата алкилирования толуола гексеном-1	Катализатор	
	К-1	К-2
	мас. %	
орто-3-Толилгексан	22.0	23.7
пара-2-Толилгексан	30.0	35.1
пара-3-Толилгексан	14.5	14.4
орто-2-Толилгексан	20.5	19.8
Сумма монозамещенных толуолов	87.0	93.0
Сумма дизамещенных толуолов	13.0	7.0
Общая сумма	100.0	100.0

Трансалькилирование проводили при температурах 60 и 80°C, мольном отношении AlCl_3 : бензол : дигексилбензолы = 1 : 200 : 40. При 60°C конверсия дигексилбензолов в моногексилбензолы через 1 ч составляла 50 мас. %, а при 80°C – 75 мас. %, остальное – непрореагировавшие дигексилбензолы и бензол.

При алкилировании бензола этиленом в присутствии К-1 (комнатная температура, давление этилена 5 атм, мольное отношение AlCl_3 : бензол = 1 : 500) через 45 мин после начала реакции образуется 39.2% этилбензола и только 3.6% диэтилбензолов (три изомера положения). При повышении давления этилена до 10 атм увеличивается содержание

полизамещенных бензолов. Через 45 мин после начала реакции в реакционной смеси содержатся этилбензол (38.0 мас. %), ди- (25.8 мас. %), три- (6.6 мас. %) и тетраэтилбензолы (1.3 мас. %).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, нами разработаны новые методы синтеза низкотемпературных высокоактивных гетерогенных катализаторов алкилирования и трансалькилирования ароматических соединений олефинами на основе хлорида алюминия и силикагеля.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Meyers R.A. Handbook of Petrochemicals Production Process. McGraw-Hill professional, 2005.
2. Drago R.S., Getty E.E. // J. Am. Chem. Soc. 1988. V. 110. P. 3311.
3. Clark J.H., Martin K., Teasdale A.J., Barlow S.J. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1995. № 19. P. 2037.
4. Krzywicki A., Marczewski M. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1980. V. 1. P. 1311.
5. Быков В.И., Беляев Б.А., Бутенко Т.А. // Кинетика и катализ. 2018. Т. 49. № 5. С. 667. [Для англ. версии. Bykov V.I., Belyaev B.A., Butenko T.A. // Kinet. Catal. 2018. V. 49. № 5. P. 688.]
6. Быков В.И., Хмарин Е.М., Беляев Б.А., Бутенко Т.А., Финкельштейн Е.Ш. // Кинетика и катализ. 2008. Т. 49. № 1. С. 15. [Для англ. версии. Bykov V.I., Khmarin E.M., Belyaev B.A., Butenko T.A., Finkelshtein E.Sh. // Kinet. Catal. 2008. V. 49. № 1. P. 11.]
7. Bykov V.I., Belyaev B.A., Butenko T.A., Finkelshtein E.Sh. // Proc. NATO ASI Green Metathesis Chemistry: Great Challenges in Synthesis, Catalysis and Nanotechnology. Springer, 2010. P. 115.
8. Быков В.И., Беляев Б.А., Бутенко Т.А., Финкельштейн Е.Ш. // Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 2. С. 140. [Для англ. версии. Bykov V.I., Belyaev B.A., Butenko T.A., Finkelshtein E.Sh. // Petrol. Chem. 2016. V. 56. № 2. P. 121.]
9. Быков В.И., Беляев Б.А., Бутенко Т.А., Финкельштейн Е.Ш. // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51. № 4. С. 639. [Для англ. версии. Bykov V.I., Belyaev B.A., Butenko T.A., Finkelshtein E.Sh. // Kinet. Catal. 2010. V. 51. № 4. P. 615.]

New Method Preparation Alkylation Catalysts of Aromatic Compounds On the Basis of Immobilized AlCl_3

V. I. Bykov^{1, *} and B. A. Belyaev¹

¹*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia*

**e-mail: bykov@ips.ac.ru*

New method preparation of active catalysts for alkylation and transalkylation of aromatic compounds (benzene or toluene) based on aluminium chloride, immobilized on the surface of silica gel are developed. The alkylation reaction takes place with high speed at room temperature. Complete conversion of 1-hexene was observed in 5 min after the start of the reaction. The reaction of transalkylation takes place on the same catalysts, but at higher temperatures and lower speeds. So at a temperature of 80°C conversion dihexylbenzene through 1 hour reaches 75%. When benzene is alkylated with ethylene (room temperature, ethylene pressure 5 atm) after 45 min formed 39.2% ethylbenzene and only 3.6% diethylbenzene (three isomers of position).

Keywords: alkylation, aromatic compounds, heterogeneous catalysts, aluminium chloride