

УДК 544.473-039.63-386 :
66.0944.373 : 547.284.4

ГОМОГЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ НА ОСНОВЕ РАСТВОРОВ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТ

I. Результаты пилотных испытаний катализатора и процесса синтеза метилэтилкетона

© 2014 г. **К.И. Матвеев,**
Е.Г. Жижина, В.Ф. Одяков,
В.Н. Пармон

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск

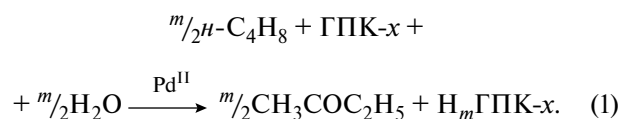
Введение

Метилэтилкетон (МЭК) является крупнотоннажным продуктом основного органического синтеза. Он используется в производствах полиуретановых лаков и пенопластов, как растворитель различных красок (включая типографские), эпоксидных смол и полихлорвинила, а также является лучшим депарафинизатором смазочных масел и моторных топлив, обеспечивая возможность их использования даже в условиях сильных морозов. Производство МЭК в мире превышает 1 млн т/год.

Тем не менее до настоящего времени нет достаточно простых, экологически безопасных и экономичных способов синтеза МЭК [1]. Еще в 1959 г. был предложен способ синтеза МЭК прямым окислением *n*-бутенов на гомогенном катализаторе — водном растворе (PdCl₂ + CuCl₂) [2]. На таком хлоридном катализаторе низшие олефины C₂—C₄ легко окислялись в карбонильные соединения: этилен в ацетальдегид, пропилен в ацетон, *n*-бутены в МЭК. Однако если при получении ацетальдегида и ацетона селективность процесса была не менее 92 %, то при получении МЭК она не превышала 75 % в связи с побочным образованием диацетила и хлорированных

кетонов [3]. В связи с этим предложенный способ получения МЭК оказался неэкологичным и неэкономичным и потому не был реализован в промышленности.

С начала 1970-х гг. и по сей день в Институте катализа (ИК) СО РАН проводятся исследования по использованию растворов Мо-V-фосфорных гетерополикислот (ГПК) в составе катализаторов окисления различных органических соединений кислородом [4, 5]. Результатом исследований, в частности, стала разработка гомогенного бесхлоридного катализатора синтеза МЭК, представляющего собой водный раствор комплекса Pd(II) и ГПК-х, где ГПК-х — Мо-V-P кислота структуры Кеггина, имеющая состав H_{3+x}PV_xMo_{12-x}O₄₀ (x = 3÷6) [6, 7]. На таком катализаторе синтез МЭК проводится в две стадии (1) + (2), осуществляемые в разных реакторах. В 1-м реакторе происходит окисление *n*-бутена раствором ГПК-х, которая при этом восстанавливается до H_mГПК-х, где *m* — число образовавшихся атомов ванадия(IV) или число электронов, принимаемых раствором ГПК-х:



Во 2-м реакторе происходит регенерация окисленной формы ГПК-х кислородом воздуха:

Матвеев К.И. — д-р хим. наук, бывший сотрудник ИК СО РАН

Жижина Е.Г. — д-р хим. наук, ведущий науч. сотрудник.

E-mail: zhizh@catalysis.ru

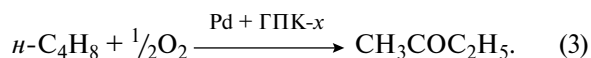
Одяков В.Ф. — канд. хим. наук, науч. сотрудник. E-mail: odkv@catalysis.ru

Пармон В.Н. — академик РАН, директор ИК СО РАН



Важно отметить, что в растворах ГПК-х редокс-превращениям $\text{V(V)} \leftrightarrow \text{V(IV)}$ подвергаются только атомы ванадия.

Таким образом, суммарный каталитический процесс (3) реализуется в режиме нестационарного катализа в две стадии (1) + (2). При этом реакция (1), отпарка образовавшегося МЭК и регенерация катализатора по реакции (2) составляют один каталитический цикл (или проход) суммарной реакции (3).



Разработанный нами процесс (3) отличается высокой экологичностью в связи с отсутствием образования хлорорганических соединений. Двухстадийное проведение процесса в разных реакторах обеспечивает взрывобезопасность суммарного процесса (3), поскольку исключается непосредственный контакт *n*-бутиленов с кислородом.

Процесс (3) аналогичен промышленному процессу получения ацетальдегида окислением этилена на хлоридном катализаторе ($\text{PdCl}_2 + \text{CuCl}_2$), разработанному фирмой Wacker [2] и реализованному в 1961—1965 гг. на Омском заводе синтетического каучука (ОЗСК) с мощностью производства 100 тыс. т ацетальдегида в год. Важно отметить, что как CuCl_2 в составе хлоридного катализатора ($\text{PdCl}_2 + \text{CuCl}_2$), так и ГПК-х в составе бесхлоридного катализатора (комплекс $\text{Pd} + \text{ГПК-х}$) играют роль обратимо действующего окислителя (ОДО). В катализаторах типа (комплекс $\text{Pd(II)} + \text{ОДО}$) концентрация Pd намного меньше концентрации ОДО, поэтому в ходе реакции (1) палладий претерпевает множественные циклы окислительно-восстановительных превращений, восстанавливаясь при окислении *n*- C_4H_8 и затем реокисляясь избытком ОДО.

После завершения лабораторной разработки состава катализатора ($\text{Pd} + \text{ГПК-х}$) в 1987—1988 гг. на ОЗСК были проведены опытные работы по отработке технологии бесхлоридного процесса (3). В построенной для этих работ пилотной установке с проектной мощностью 100 кг МЭК в сутки были использованы трубчатые реакторы идеального вытеснения для обеих стадий (1) и (2). Реакторы работали соответственно при температурах 60 и 130—145 °С. Для опытных работ была приготовлена крупная опытная партия гомогенного катализатора (комплекс $\text{Pd(II)} + \text{Na}_{1,2}\text{ГПК-4}$), где $\text{Na}_{1,2}\text{ГПК-4}$ — кислая

соль ГПК-4, имеющая состав $\text{Na}_{1,2}\text{H}_{5,8}\text{PMo}_8\text{V}_4\text{O}_{40}$. В качестве комплекса Pd(II) был использован его дипиколонатный (пиридин-2,6-дикарбоксилатный) комплекс $(\text{H}_2\text{O})\text{Pd}(\text{dipic})$, где dipic^{2-} — анион дипиколойновой кислоты [8].

Анализ опытных работ на ОЗСК, подкрепленный предварительными результатами лабораторных исследований, показал следующее. На стадии (1) производительность катализатора ($\text{Pd} + \text{ГПК-х}$) определяется концентрацией ГПК-х в растворе и числом электронов m , которое может принять молекула ГПК-х при условии сохранения гомогенности катализатора. На стадии (2) эффективность регенерации катализатора кислородом зависит от полноты протекания этой реакции и от ее скорости.

Главным достоинством катализатора ($\text{Pd} + \text{Na}_{1,2}\text{ГПК-4}$) была высокая избирательность процесса (3) в отношении МЭК (96—98 %), принципиально недостижимая на хлоридном катализаторе ($\text{PdCl}_2 + \text{CuCl}_2$). Использованный в опытных работах комплекс $[(\text{H}_2\text{O})\text{Pd}^{\text{II}}(\text{dipic})]$ имел более низкую каталитическую активность по сравнению с акваионом $\text{Pd}^{2+}\cdot\text{aq}$ [9]; тем не менее при повышении его концентрации приблизительно до $1,5 \cdot 10^{-2}$ М скорость бутиленовой реакции (1) была вполне приемлемой. Это обеспечило несомненные предпосылки для продолжения разработки промышленного МЭК-процесса (3).

Однако выявился и существенный недостаток катализатора, использованного в опытных работах 1987—1988 гг.: неполнота регенерации катализатора на стадии (2) и невысокая скорость этой реакции. Недоокисление катализатора на стадии (2) (его неполная регенерация) было большим и составляло 2,9 электрона в расчете на молекулу $\text{Na}_{1,2}\text{ГПК-4}$. Это стало причиной недостаточной производительности суммарного процесса (3) — 5—6 г МЭК/л_{кат} за цикл. В результате стадия регенерации катализатора оказалась ключевой, поскольку именно она определяла возможность создания промышленного МЭК-процесса с участием растворов ГПК-х в качестве ОДО. Из-за низкой скорости регенерации растворов кеггиновских ГПК-х гомогенные катализаторы на их основе ($\text{Pd} + \text{ГПК-х}$) оказались нетехнологичными.

Таким образом, определяющим моментом в создании экономически приемлемого процесса (3) оказалась регенерация катализатора кислородом воздуха. Действительно, при полной регенерации (т.е. при достижении $m = 0$) раствора $\text{Na}_{1,2}\text{H}_{5,8}\text{PMo}_8\text{V}_4\text{O}_{40}$ на следующем цикле процесса производитель-

ность катализатора на стадии (1) составила бы 21,6 г МЭК/л_{кат}, т.е. в четыре раза выше достигнутой. Кроме того, недостаточно высокая скорость реакции (2) даже при 145 °С потребовала бы обеспечения большего времени ее протекания во 2-м реакторе, что при конструкции использованного реактора оказалось невозможным.

В этой связи в целях оптимизации МЭК-процесса необходимо было разработать новый состав катализатора на основе ГПК, обеспечивающий возможность регенерации с достаточной скоростью при повышенных температурах (>145 °С). Однако в 1988 г. опытные работы по МЭК-процессу на ОЗСК были прекращены в связи с общей перестройкой всей промышленности СССР.

В начале 2000-х гг. мы вернулись к разработке технологии синтеза МЭК. Были получены модифицированные высокованадиевые растворы Мо-V-Р ГПК, обладающие высокой термической стабильностью, которые были использованы в составе катализаторов процесса (3) (см. ниже). С этими катализаторами можно было полнее и с большей скоростью проводить регенерацию катализатора при 160–170 °С. Были получены кинетические данные для реакций (1) [10, 11] и (2) [12, 13], использованные для расчета реакторов пилотной установки синтеза МЭК. За проведение новых опытных работ взялась фирма «Синтез-Инжиниринг» (г. Дзержинск Нижегородской области).

В настоящей статье приводятся результаты проведенных при этом работ.

Состав модифицированного катализатора МЭК-процесса

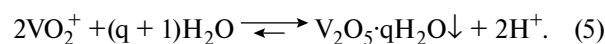
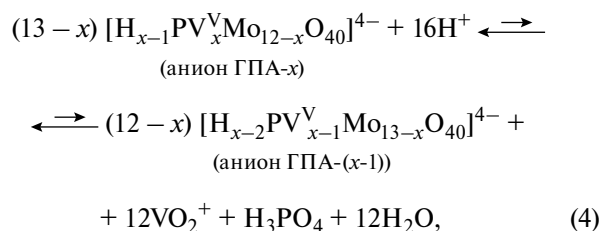
Устойчивость гомогенного катализатора (Pd + ГПК-х) определяется двумя факторами: 1) устойчивостью растворов ГПК-х при повышенных температурах и 2) устойчивостью гомогенизированных соединений палладия в восстановленном катализаторе (Pd + H_мГПК-х).

Ниже мы последовательно рассмотрим влияние этих факторов на стабильность катализатора синтеза МЭК.

Об устойчивости растворов ГПК-х при повышенных температурах

Концентрированные (≥0,2 М) растворы высокованадиевых ГПК-х со структурой Кеггина (х ≥ 4) могли бы стать высокопроизводительными катали-

заторами МЭК-процесса. Однако такие растворы оказались неустойчивыми к гидролизу. Лабораторные исследования показали, что при длительной работе эти растворы постепенно выделяют ванадийсодержащие осадки [11]. Состав этих осадков приблизительно соответствует гидратированному пентоксиду ванадия V₂O₅·qH₂O, который образуется за счет деградации кеггиновских ГП-анионов по реакциям (4) и (5) [14]:



Методом ЯМР на ядрах ⁵¹V было показано, что рост значений х (числа атомов ванадия в молекуле кеггиновской ГПК-х) приводит к росту концентрации оксо-катионов VO₂⁺ в растворе ГПК-х [15, 16] и, следовательно, к увеличению количества выпадающего из раствора осадка V₂O₅·qH₂O. Отсюда следует, что при х > 4 и [ГПК-х] ≥ 0,2 М стабильность кеггиновских растворов ГПК-х не гарантируется (особенно при температурах выше 145 °С), т.е. такие растворы нельзя использовать в составе гомогенных катализаторов (Pd + ГПК-х) для окисления n-C₄H₈.

Для обеспечения достаточной гидролитической устойчивости при повышенных температурах в начале 2000-х гг. нами были разработаны модифицированные составы высокованадиевых растворов ГПК общей формулы H_аP_зMo_уV_хO_б (ГПК-х'), в которых х' ≥ 6 и з = 2+4 [17]. Лабораторные исследования показали, что такие растворы обеспечивают высокую производительность целевой реакции (1), могут быть довольно быстро регенерированы по реакции (2) при 150–170 °С и обеспечивают достаточно длительную, по крайней мере в несколько месяцев, работу без образования осадков. Методами ЯМР на ядрах ³¹P и ⁵¹V было показано, что растворы высокованадиевых ГПК-х' содержат тот же набор ГП-анионов [H_{х-1}PV_х^VMo_{12-х}O₄₀]⁴⁻, что и растворы кеггиновских ГПК-х, но при повышенной общей концентрации H₃PO₄ [18].

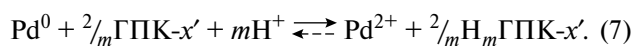
Для опытных работ в Дзержинске в качестве ГПК-х' был выбран 0,25 М раствор брутто-состава

$\text{H}_{12}\text{P}_3\text{Mo}_{18}\text{V}_7\text{O}_{85}$ (ГПК-7'). В таком растворе молярное соотношение V : P равно 2,33, а средний состав содержащихся в нем ГП-анионов соответствует формуле $\text{H}_2\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}^{4-}$ (V : P = 2) [18]. Это свидетельствует о том, что в растворе ГПК-7' 86 % ванадия находится в виде ГП-анионов $[\text{H}_{x-1}\text{PV}_x^{\text{V}}\text{Mo}_{12-x}\text{O}_{40}]^{4-}$ и только 14 % — в виде свободных оксокатионов VO_2^+ . Для сравнения отметим, что, например, в растворе кеггиновской ГПК-4 ($\text{H}_7\text{PV}_4\text{Mo}_8\text{O}_{40}$) молярное соотношение V : P = 3,33, а средний состав ГП-анионов — $\text{H}_2\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}^{4-}$ (V : P = 3) [16]. При одинаковой концентрации растворы ГПК-х' имеют более высокую кислотность, чем растворы ГПК-х. Кроме того, за счет повышенной концентрации H_3PO_4 равновесие (4) в них меньше сдвинуто вправо, чем в растворах кеггиновских ГПК-х.

Начальная величина pH (pH_0) синтезированных растворов ГПК-х' была близкой к нулю [19]. Известные диаграммы состояния $-\lg[V(V)] = f(\text{pH})$ [20] свидетельствуют, что при $\text{pH} \approx 0$ катионы VO_2^+ устойчивее, чем при более высоких pH, и потому могут не образовывать осадков $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot q\text{H}_2\text{O}$. Таким образом, присутствие избыточной H_3PO_4 стабилизирует катионы VO_2^+ в растворах модифицированных ГПК-х', обеспечивая возможность быстрой регенерации катализаторов на их основе при более высоких температурах по сравнению с растворами кеггиновских ГПК-х.

Об устойчивости гомогенных соединений палладия в восстановленном катализаторе ($\text{Pd} + \text{H}_m\text{ГПК-х}$)

Реакция (1), при которой образуется МЭК, является сложной и включает, в частности, стадии (6) и (7) [12]:



При этом для эффективного протекания процесса (1) необходимо выполнение соотношения (8) между текущими (формальными) значениями редокс-потенциалов (E) компонентов, входящих в состав катализаторов ($\text{Pd} + \text{ГПК-х}'$):

$$E_{\text{ГПК-х}'/\text{H}_m\text{ГПК-х}'} > E_{\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}^0} > E_{\text{МЭК}/n\text{-C}_4\text{H}_8}. \quad (8)$$

Поскольку концентрация Pd ($\approx 10^{-3}$ М) в гомогенных катализаторах существенно ниже концентрации ГПК-х' (0,2—0,25 М), то редокс-потенциал этих

катализаторов ($E_{\text{кат}}$) определяется редокс-потенциалом раствора ГПК-х' ($E_{\text{ГПК-х}'/\text{H}_m\text{ГПК-х}'}$), а точнее — редокс-потенциалом системы $\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}$, которая находится в равновесии с ГП-анионами [13]. Благодаря высокой концентрации H^+ -ионов значение $E_{\text{кат}}$ для модифицированных растворов ГПК-х' выше, чем значение $E_{\text{кат}}$ для растворов кеггиновских ГПК-х в соответствии с уравнением Нернста (9) для системы $\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}$:

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{[\text{VO}_2^+][\text{H}^+]^2}{[\text{VO}^{2+}]}, \quad (9)$$

где R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура; F — число Фарадея.

Для растворов ГПК-х' начальное значение $E_{\text{кат}}$ составляет $\approx 1,0$ В [19], что примерно равно стандартному редокс-потенциалу системы $\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}$ ($E^0 = 1,00$ В, здесь и далее относительно НВЭ) [21]. Оно свидетельствует о высокой равновесной концентрации катиона VO_2^+ в исходных растворах ГПК-х'. В ходе протекания реакции (1) значение $E_{\text{кат}}$ уменьшается примерно до 0,6 В [11].

На основании кинетических исследований реакции (1) [10, 11], в которой бутен-1 окислялся раствором ($\text{Pd} + \text{ГПК-х}$) при 30—60 °С, был сделан вывод о том, что в этой реакции работает система $\text{Pd}_2^{\text{I}}/\text{Pd}_2^{\text{O}}$, а не хорошо известная система $\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}_{\text{мет}}$ [22]. При этом окисленная форма палладия находится в формальной степени окисления +1. Поскольку на модифицированном катализаторе ($\text{Pd} + \text{ГПК-х}'$) реакция (1) протекает достаточно глубоко (восстановление V(V) в V(IV) происходит до значений $m = 6,7\div 6,8$, т.е. на 96—97 %), был сделан вывод о том, что величина $E_{\text{Pd}_2^{\text{I}}/\text{Pd}_2^{\text{O}}}$ значительно меньше, чем $E_{\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}_{\text{мет}}}$, и составляет $\approx 0,6$ В [11]. При более низком значении потенциала раствора ГПК-х' реакция (1) прекращается, поскольку ГПК-х' перестает окислять восстановленный палладий. Таким образом, в работающем катализаторе ($\text{Pd} + \text{ГПК-х}'$) палладий находится в виде комплекса Pd_2^{2+} [10].

Было замечено, что если после проведения реакции (1) длительное время не окислять восстановленный катализатор ($\text{Pd} + \text{H}_m\text{ГПК-х}'$), то из него постепенно выпадает металлический палладий в виде зеркала, покрывающего внутреннюю поверхность реактора. Однако после окисления восстановленного катализатора воздухом металлическая пленка быстро исчезает за счет растворения палладия в окисленном растворе ГПК-х'. При этом весь палладий вновь переходил в раствор.

Сводная таблица характеристик материалов, прошедших коррозионные испытания в присутствии катализатора (Pd + CoPcSO₃H + ГПК) при 160 °С.**Состав катализатора: [H₁₀P₃Mo₁₈V₇O₈₄] = 0,25 М; [Pd²⁺] = 6·10⁻³ М; [CoPcSO₃H] = 9·10⁻³ М**

Образец, марка, номер	Площадь поверхности образца, мм ²	Длительность испытаний, ч	Скорость коррозии,		Показатель и балл стойкости
			г·м ² /(ч·10 ²)	мм/(год·10 ²)	
Хостеллой С (ХН65М8)	961	81,33	-45,4	-40,9	(6) пониженностойкий
12Х18Н10Т, № 1	1038	20,00	-8,70	-7,83	(5) стойкий
12Х18Ш0Т, № 2	1121	20,00	-9,80	-8,82	
Х17Н13М2Т, № 1	895	161,42	-9,62	-8,60	(4) стойкий
Х17Н13М2Т, № 2	888	120,25	+21,63	+19,34	
06ХН28МДТ (ЭИ-943), № 1	743	61,33	-5,70	-5,13	(4) стойкий
06ХН28МДТ (ЭИ-943), № 2	717	61,33	-2,50	-2,25	
Титан, № 1	958	100,25	+3,96	+7,13	(2) весьма стойкий
Титан, № 2	1001	100,25	+4,78	+8,60	

Очевидно, что в процессе отпарки МЭК из восстановленного раствора катализатора переход $\text{Pd}_2^0 \rightarrow \text{Pd}_{\text{мет}}$ при 100 °С мог бы ускориться. Чтобы избежать этого, мы предложили стабилизировать палладий дисульфопталоцианином кобальта (CoPcSO₃H) [17].

Из проведенного анализа устойчивости обоих компонентов катализатора (Pd + ГПК-7') следует, что в ходе опытных работ по отработке технологии МЭК-процесса необходимо следить как за редокс-потенциалом раствора катализатора $E_{\text{кат}}$, так и за концентрацией Pd в этом растворе. Метод контроля состояния катализаторов на основе растворов ГПК-х по редокс-потенциалу был описан нами в работе [23].

В ходе подготовки к опытным работам было проведено исследование коррозионной стойкости ряда образцов спецсталей и других материалов (см. таблицу). Оказалось, что образцы сталей 06ХН28МДТ (ЭИ-943), Х17Н13М2Т и 12Х18Н10Т при контакте с катализатором (Pd + CoPcSO₃H + 0,25 М ГПК-7') являются коррозионностойкими: при 160 °С скорость их коррозии не превышает 0,09 мм в год. В то же время известный сплав Хостеллой С (ХН65М8) оказался недостаточно стойким: его коррозия в тех же условиях составила 0,4 мм/год. Металлический титан, хорошо зарекомендовавший себя при контакте с кислыми хлоридными катализаторами (PdCl₂ + CuCl₂), оказался столь же стойким и при

контакте с бесхлоридными катализаторами. Исследование коррозионной стойкости материалов позволило нам выбрать наиболее подходящие материалы для создания опытно-промышленной установки синтеза МЭК. Так, оба реактора (бутиленовый и воздушный) были изготовлены из титана, а другая аппаратура и запорная арматура выполнены в основном из стали Х17Н13М2Т.

Опытно-промышленная установка

Для опытных работ 2005—2006 гг. в Дзержинске была спроектирована и построена опытно-промышленная установка (ОПУ) с расчетной производительностью 250—300 кг МЭК в сутки. Блок-схема этой установки представлена на рис. 1. Сырьем в опытных работах был жидкий α-бутилен. Целевую реакцию (1) осуществляли при 60 °С и давлении 9 бар в трубчатом реакторе. Отделение МЭК от восстановленного катализатора проводили в пленочном испарителе (отпарной колонне) при 100 °С. Для регенерации катализатора на стадии (2) вместо трубчатого воздушного реактора идеального вытеснения, использованного в работах 1987—1988 гг., был сконструирован и построен реактор идеального смешения, эскиз которого изображен на рис. 2. Воздушный реактор работал при 160—190 °С и давлении 20 бар (парциальное давление кислорода 4 бар).

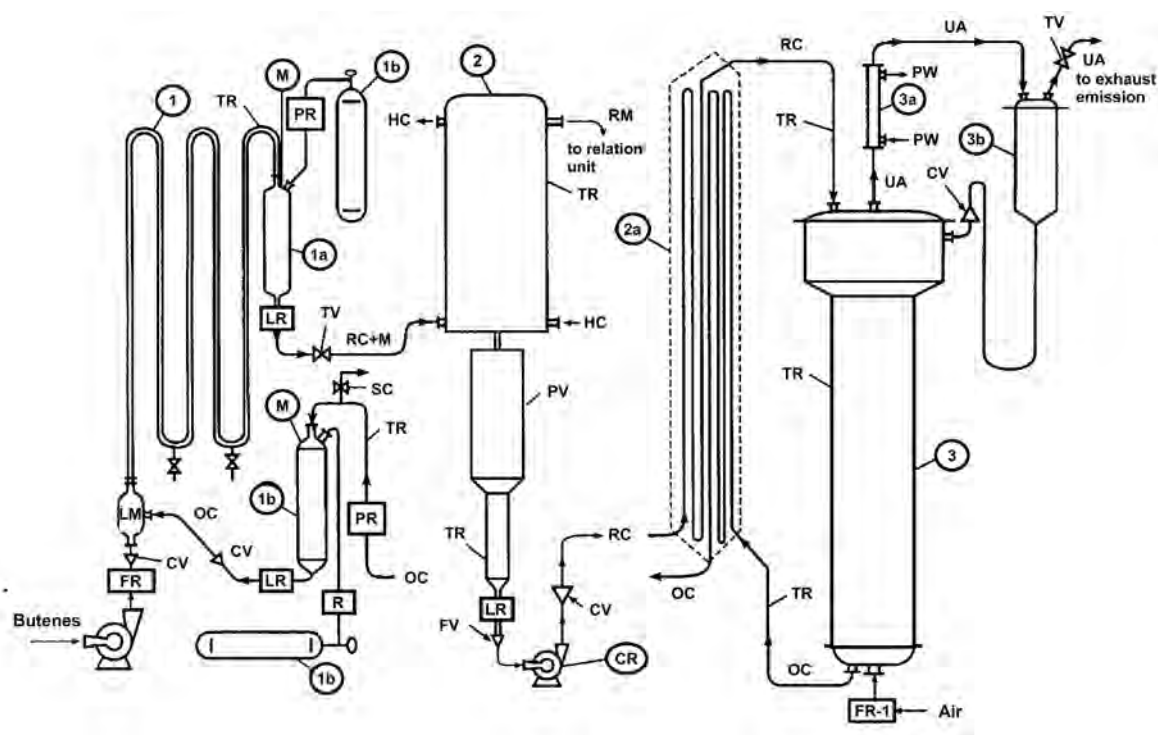


Рис. 1. Блок-схема опытно-промышленной установки:

1 – бутиленовый реактор; 1a – расширитель; 1b – источники инертного газа (N_2) с давлением более 10 бар; 2 – пленочный испаритель (отпарная колонна); 2a – теплообменник труба в трубе и подогреватель ($t_{max} = 190\text{ }^{\circ}C$); 3 – воздушный реактор; 3a – обратный холодильник; 3b – ловушка; CP – циркуляционный насос; CV – обратные клапаны; FR – регулятор расхода α -бутилена; FV – поплавковый клапан; HC – теплоноситель; LM – фильеры; LR – регулятор уровня; M – манометр; OC – окисленный катализатор; PR – регулятор давления; PV – напорная емкость; PW – техническая вода; R – редуктор; RC – восстановленный катализатор; RC + M – восстановленный катализатор + МЭК; RM – МЭК-сырец; SC – пробоотборник; TR – датчик температуры с записью; TV – дросселирующий клапан; UA – отработанный воздух

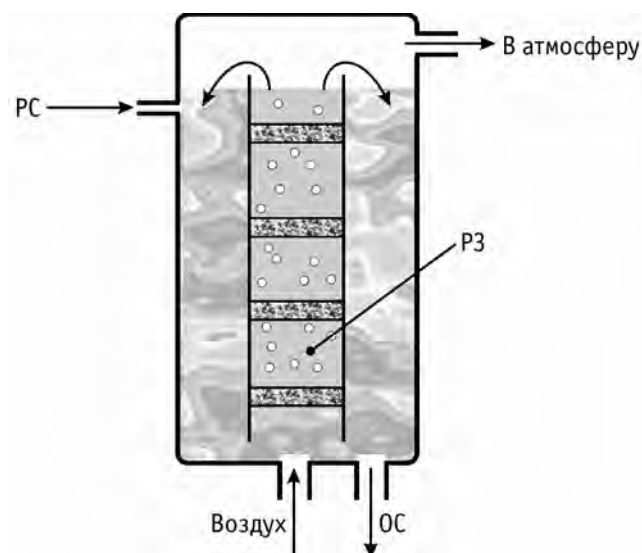


Рис. 2. Принципиальная схема воздушного реактора:
PC – восстановленный катализатор; P3 – реакционная зона;
OC – окисленный катализатор

Катализатор в опытной установке перемещался по замкнутому циклу, попадая после своей регенерации снова в реактор 1 на новый цикл каталитического процесса (3). Важно отметить, что, несмотря на двухстадийность процесса (3), сьем целевого продукта (МЭК) в ОПУ происходил непрерывно.

Применительно ко всей ОПУ была разработана математическая модель работы катализатора ($Pd + CoPcSO_3H + ГПК-7'$).

Воздушный реактор состоял из двух вертикальных труб высотой около 10 м, коаксиально вставленных одна в другую. Реакционной зоной (P3) реактора является внутренняя труба, в которую снизу подается сжатый воздух. Межтрубное пространство является буферной зоной и соединено с P3 в нижней части реактора. Выбранное соотношение объемов межтрубного пространства и P3 составляло 4 и определялось соотношением диаметров внешней и внутренней труб 1,12 : 1.

Успешная работа обсуждаемого реактора воз-

можно только тогда, когда воздух образует с жидким катализатором газо-жидкостную смесь (ГЖС), в которой воздух находится в виде мелких пузырьков. Чтобы эти пузырьки не сливались в крупные, воздух подается через мелкие отверстия на дне РЗ диаметром ≤ 2 мм, а по всей высоте РЗ через равные промежутки установлены 24 тарелки с отверстиями. Каждая тарелка состоит из двух титановых сеток, расположенных в 60 мм одна от другой, и закрывает все «живое» сечение РЗ. Поскольку средняя плотность ГЖС меньше плотности раствора катализатора, возникает явление аэролифта, в результате которого ГЖС поднимается вверх и там теряет пузырьки воздуха. Отработанный воздух выбрасывается в атмосферу, а жидкий катализатор стекает в буферную зону, из которой вновь поступает в РЗ. Пузырьковый режим работы воздушного реактора успешно поддерживался в течение всего периода эксплуатации ОПУ.

К сожалению, в ходе конструкторских работ и строительства ОПУ был допущен ряд серьезных оплошностей. Во-первых, все приборы КИП, включая расходомеры и регуляторы расходов α -C₄H₈, сжатого воздуха и жидкого катализатора, были рассчитаны на расходы промышленного масштаба, в 2–4 раза превышающие реальные расходы на ОПУ. Из-за этого все перечисленные расходы нельзя было ни контролировать, ни регулировать, т.е. они были лишь гипотетическими («предполагаемыми»). Кроме того, из схемы ОПУ был необоснованно исключен расширитель 1а. В этом аппарате, стоящем после бутиленового реактора 1, происходило бы отделение восстановленного жидкого катализатора (Pd + H_mГПК-7'), содержащего МЭК, от непрореагировавшего α -бутилена. В отсутствие расширителя непрореагировавший газ сразу поступал в пленочный испаритель 2, а из него — в атмосферу. При работе с чистым α -C₄H₈ выброс в атмосферу был невелик. Однако отсутствие этого аппарата не позволило работать на ОПУ с бутиленовыми фракциями, содержащими более 10 % бутана. Использование такого сырья сильно увеличило бы выбросы горючих газов и создало бы большие проблемы с точки зрения взрыво- и пожароопасности. Поэтому опытные работы с бутиленовыми фракциями на ОПУ в Дзержинске не проводились.

Помимо ОПУ в Дзержинске была построена установка для получения опытной партии гомогенного катализатора (Pd + CoPcSO₃H + ГПК-7'). На ней было синтезировано 1350 л катализатора, которым были заполнены все аппараты ОПУ.

Результаты опытных работ по синтезу МЭК

Опытные работы на ОПУ с небольшими перерывами длились несколько месяцев. Из восьми пробегов наиболее информативным был 6-й пробег, длившийся без перерывов 192 ч (8 сут). В этом пробеге через каждые 4 ч отбирались пробы жидкого катализатора (Pd + ГПК-7') в двух точках: окисленный катализатор — перед бутиленовым реактором 1 (см. рис. 1), восстановленный катализатор — перед теплообменником 2а. При этом к контролю работы ОПУ была привлечена аналитическая лаборатория фирмы «Синтез-Инжиниринг», сотрудники которой в отобранных пробах определяли концентрацию Pd и редокс-потенциал $E_{\text{кат}}$, зависящий от степени восстановления катализатора m .

Результаты 6-го пробега представлены на рис. 3. В этом пробеге «предполагаемый» расход α -C₄H₈ составил 1,5 кг/ч (горизонтальная пунктирная линия 5 сверху рис. 3). Фактический расход α -C₄H₈ можно оценить лишь по съему МЭК, выраженному кривой 3 и составившему 2,4 кг/ч. Сравнение кривых 5 и 3 показывает, что кривая 5 не отражает фактического расхода α -C₄H₈, который в действительности был заметно выше. Ошибка в оценке расхода α -C₄H₈ могла достичь +24 %.

Тем не менее опытные работы в целом показали, что режим нестационарного катализа в МЭК-процессе себя оправдал.

В лабораторных исследованиях у нас не было возможности оценить устойчивость стабилизатора палладия CoPcSO₃H из-за отсутствия метода определения концентрации свободных катионов Co²⁺ в присутствии CoPcSO₃H. При проведении опытных работ было установлено, что это соединение окислилось раствором ГПК-7' («сгорело») практически за одни сутки еще на стадии обкатки ОПУ в присутствии раствора катализатора, т.е. без подачи α -C₄H₈ в реактор 1. Его окисление, очевидно, произошло в воздушном реакторе при 190 °С. Таким образом, опытные работы по МЭК-процессу, по существу, были проведены без стабилизатора палладия, т.е. на катализаторе (Pd + ГПК-7'). Однако, несмотря на это, наблюдались лишь кратковременные периоды с потерей палладия раствором (Pd + H_mГПК-7'), которые показаны на кривой 4 рис. 3.

В значительной мере эти потери удалось устранить путем проведения специальной процедуры возвращения Pd в раствор катализатора. Для этого в

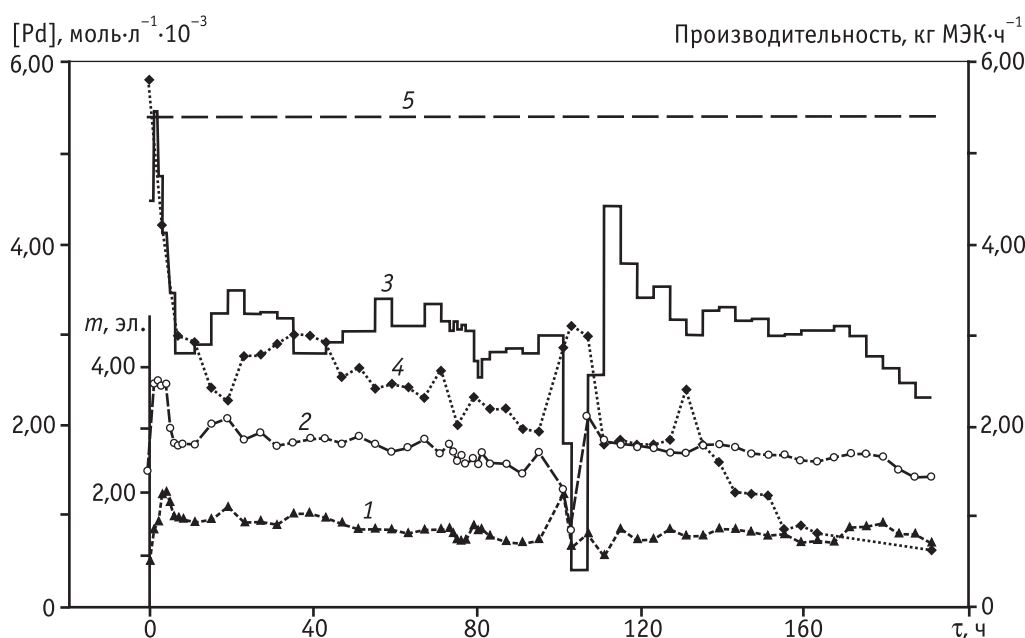


Рис. 3. Данные пробега № 6 на опытной установке по отработке МЭК-процесса:

1 – m_1 – число электронов на 1 моль ГПК в окисленном катализаторе; 2 – m_2 – число электронов на 1 моль ГПК в восстановленном катализаторе; 3 – производительность катализатора (Pd + ГПК) в ОПУ, кг МЭК/ч; 4 – концентрация Pd в гомогенном катализаторе, моль·л⁻¹·10⁻³; 5 – теоретический выход МЭК, кг МЭК/ч, исходя из расхода α -C₄H₈ (по расходомерам)

одном из пробегов была прекращена подача α -бутилена в реактор 1, но продолжалась подача воздуха в воздушный реактор. Вследствие этого катализатор, непрерывно перемещаясь через всю ОПУ, продолжал окисляться в воздушном реакторе с повышением своего редокс-потенциала $E_{\text{кат}}$. После 1,5-часовой циркуляции окисленного катализатора через ОПУ около 90 % «потерянного» палладия, осевшего на стенках аппаратуры, вернулось в раствор. Важный вывод о возможности растворения пленки Pd_{мет} окисленным раствором ГПК-7' был подтвержден нами в лабораторных исследованиях. Поскольку замкнутый цикл работы ОПУ исключает вынос катализатора за ее пределы, то можно практически полностью восстановить исходную концентрацию Pd в растворе катализатора (Pd + ГПК-7').

Опытные исследования позволили также сделать вывод и о том, что регенерацию катализатора в воздушном реакторе осуществляли при слишком высокой температуре (190 °C), которая не гарантировала устойчивости раствора ГПК-7'. В результате в ходе опытных работ в растворе катализатора наблюдалось постепенное образование ванадийсодержащих осадков, что не наблюдалось в лабораторных исследованиях даже при проведении 30–40 циклов реакции (3). Образование в ходе опытных работ этих осадков приводило к снижению производительно-

сти катализатора в целевой реакции (1) за счет снижения общей концентрации V(V) в растворе. Количество ванадия, потерянного раствором катализатора в ходе испытаний, оценено нами в 4–6 % от общего количества ванадия.

Обсуждение результатов опытных испытаний

Оптимален ли состав катализатора, использованного в ОПУ?

Рекомендованный для ОПУ катализатор МЭК-процесса (Pd + ГПК-7') согласно лабораторным данным обеспечивает высокую, не менее 97 %, селективность процесса в отношении синтеза МЭК. Однако в ходе опытных работ столь высокую селективность подтвердить не удалось вследствие, как оказалось, некорректного выбора пределов измерения установленных на ОПУ расходомера и регулятора расхода α -бутилена (см. выше).

В любом случае существенно, что в связи с отсутствием Cl⁻-ионов в составе катализатора образования токсичных хлорорганических соединений в МЭК-процессе не происходит.

Кроме того, по существу, в опытных работах в Дзержинске использовали катализатор, не содержащий стабилизаторов гомогенных соединений Pd.

Поэтому можно считать, что состав использованного нами катализатора ($\text{Pd} + \text{ГПК-7'}$) близок к оптимальному составу с точки зрения селективности процесса. К сожалению, в ходе опытных работ катализатор эксплуатировали, как выяснилось впоследствии, при слишком высокой температуре. Дополнительные лабораторные исследования показали, что предельно допустимой температурой устойчивости раствора ГПК-7' являются 180°C . При этом максимально допустимой температурой эксплуатации катализатора ($\text{Pd} + \text{ГПК-7'}$) следует считать 170°C .

Вполне возможно, что в качестве эффективных катализаторов синтеза МЭК могут быть использованы модифицированные растворы, ($\text{Pd} + \text{W-ГПК-х'}$), где W-ГПК-х' — это Mo-V-P ГПК-х', в которых часть Mo замещена на W. Есть основания полагать, что такие растворы могут обладать более высокой термической стабильностью, и поэтому могут оказаться вполне перспективными для использования в МЭК-процессе. Методы синтеза термостабильных W-содержащих растворов ГПК-х' отрабатываются.

Оптимальны ли конструкция опытной установки и условия ее эксплуатации?

Итоги опытных работ 2005—2006 годов свидетельствуют о том, что конструкция ОПУ далека от оптимальной и требует существенной модернизации. Действительно, абсолютно недопустимо использовать расходомеры и регуляторы расходов с некорректными пределами измерений. Необходимо также расширитель *1a* перед аппаратом 2.

Кроме того, следует предусмотреть возможность периодической промывки всей ОПУ, включая все ее узлы, контактировавшие с восстановленным катализатором ($\text{Pd} + \text{H}_m\text{ГПК-х'}$), окисленным раствором катализатора ($\text{Pd} + \text{ГПК-х'}$). Высокий редокс-потенциал окисленного катализатора ($E_{\text{кат}} \approx 1,0 \text{ В}$) позволит в течение ≈ 60 мин вернуть в раствор большую часть металлического палладия, осевшего на стенках аппаратов ОПУ в виде зеркала.

Необходима также возможность автоматического отключения подачи α -бутилена при достижении катализатором в конце бутиленового реактора $E_{\text{кат}} = 0,6 \text{ В}$. Это позволит значительно уменьшить, а возможно, и вообще исключить «уход» палладия из восстановленного катализатора ($\text{Pd} + \text{H}_m\text{ГПК-7'}$). Для этого потребуются оборудовать электрохимическим потенциометром хвостовую часть реактора *1*, а на входе в этот реактор поставить исполнительный механизм для прекращения подачи бутилена.

Оптимальны ли времена пребывания катализатора ($\text{Pd} + \text{ГПК-х'}$) в бутиленовом и воздушном реакторах?

Целевая реакция (1) — получение МЭК — происходит в бутиленовом реакторе. При этом съем МЭК (Y) в этом реакторе пропорционален окислительной емкости катализатора (OC) и его селективности (S):

$$Y = OC \times S. \quad (10)$$

Величину OC можно выразить произведением $[\text{ГПК-х'}] \times \Delta m_1$, где Δm_1 — изменение степени восстановления ГПК-х' в ходе реакции (1) [19].

Поскольку в отсутствие стабилизаторов палладия эта реакция протекает примерно с постоянной скоростью [11], съем МЭК пропорционален времени нахождения катализатора в бутиленовом реакторе (τ_1). Данное утверждение справедливо при условии, что значение m не превышает 6,7, поскольку при $m > 6,7$ значение $E_{\text{ГПК-х'}/\text{H}_m\text{ГПК-х'}}$ становится меньше значения $E_{\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}^0}$, и реакция (1) прекращается. Фактически в ходе опытных работ время τ_1 составило 13—15 мин, что было вполне приемлемым. Для создания экономичной технологии МЭК-процесса необходимо также учесть времена нахождения катализатора в пленочном испарителе ($\tau_{\text{исп}}$) и воздушном реакторе (τ_2). Мы полагаем, что разрабатываемый МЭК-процесс можно считать экономичным и рентабельным, если сумма времен $\tau_{\Sigma} = \tau_1 + \tau_{\text{исп}} + \tau_2$ не превысит 60 мин.

Особенности кинетики реакций (1) и (2) позволяют предвидеть возможности сокращения времен τ_1 и τ_2 . Так как скорость реакции (1) относительно постоянна, то сокращение времени τ_1 сразу привело бы к сокращению съема МЭК. С другой стороны, скорость регенерации катализатора по реакции (2) существенно уменьшается во времени [12, 13]. Поэтому при сокращении τ_2 съем МЭК уменьшился бы не столь сильно. Вполне вероятно, что подбор уменьшенного значения τ_2 позволит даже увеличить съем продукта за более короткое общее время τ_{Σ} . Результат вариации времен τ_1 и τ_2 можно исследовать методом математического моделирования.

Снижения τ_2 можно достичь и за счет повышения гидролитической устойчивости растворов ГПК-х', т.е. путем модификации их состава. Одновременно это позволило бы работать с ними при температурах выше 170°C без образования ванадийсодержащих осадков в ходе регенерации катализатора. Здесь очевидны две возможности:

1. Замена части катионов H^+ в растворе ГПК-7' ($H_{12}P_3Mo_{18}V_7O_{85}$) на катионы Li^+ , Na^+ или Mg^{2+} . Однако это привело бы к увеличению рН раствора и как следствие к снижению исходной величины $E_{кат}$ перед реакцией (1). Окислительная емкость катализатора ОС, а следовательно, и съем МЭК при этом уменьшились бы, что крайне нежелательно.

2. Модификация раствора ГПК-7' путем снижения мольного соотношения V : P приблизительно до 2, что нетрудно сделать, увеличив концентрацию избыточной H_3PO_4 в растворе ГПК-х' (см. равновесие (4)). В нашем патенте [24] соотношение V : P в катализаторе уже составило 1,75; вероятно, оно может быть еще ниже. В любом случае все возможности снижения τ_2 целесообразно проверять методом математического моделирования.

Заключение

Опытные работы 2005—2006 гг. по испытанию МЭК-процесса показали, что состав использованного гомогенного бесхлоридного катализатора (Pd + ГПК-7') близок к оптимальному. В качестве катализатора использовали раствор модифицированной высокованадиевой Мо-V-фосфорной ГПК-х' кеггиновского брутто-состава с избыточным содержанием H_3PO_4 . За счет этого катализатор имел повышенную кислотность ($pH_0 \approx 0$), положительно сказывавшуюся на устойчивости катиона VO_2^+ в растворе катализатора. Кроме того, более сильная кислотность раствора катализатора обеспечивала и большее значение $E_{кат}$ по сравнению с растворами ГПК-х кеггиновской структуры. Последнее приводит к увеличению устойчивости гомогенных соединений палладия в восстановленном растворе катализатора, что особенно важно при работе без стабилизатора палладия.

Главным достоинством всех бесхлоридных катализаторов синтеза МЭК (Pd + ГПК-х') является их высокая селективность в отношении целевого продукта (98 %), достигнутая в лабораторных исследованиях. К сожалению, выявленные недостатки в реализации технологической схемы ОПУ не позволили подтвердить такую селективность в опытных работах. К недостаткам реализованной технологической схемы прежде всего относится неправильный выбор пределов измерения расходомера и регулятора расходов α -бутилена. Это создало условия для постоянного перевосстановления раствора катализатора в бутиленовом реакторе с выпадением

металлического Pd из раствора. Важно отметить, что для сохранения гомогенности катализатора в исходных данных на проектирование ОПУ были четко заданы ограничения по степени его восстановления (т.е. по значению $E_{кат}$), которые были нарушены.

Имеются и другие недочеты в конструкции ОПУ, которые необходимо учесть перед проведением новых опытных работ.

В ходе работы ОПУ было отмечено постепенное образование ванадийсодержащих осадков в растворе катализатора (Pd + ГПК-7'). Их происхождение можно объяснить недостатками в организации режимов опытно-промышленных работ. В частности, регенерация катализатора в воздушном реакторе проводилась при 160—190 °С, в то время как предельной гарантированной температурой устойчивости раствора ГПК-7' являются 170 °С. В этой связи перспективными для создания гомогенных катализаторов синтеза МЭК могут оказаться растворы более термостойких модифицированных Мо-V-P ГПК-х', в которых часть Мо замещена на W.

Опытные работы на обсуждаемой ОПУ не позволили МЭК-процессу на бесхлоридном катализаторе (Pd + ГПК-7') выйти на проектную мощность (250 кг МЭК/сут). Однако в ходе этих работ было показано главное: растворы модифицированных ГПК-х' перспективны для создания промышленных катализаторов синтеза МЭК. Модифицированные растворы ГПК-х' обладают не только повышенной окислительной емкостью по сравнению с растворами ГПК-х структуры Кеггина, но и повышенной термической стабильностью, которая позволяет быстро регенерировать катализаторы при достаточно высоких температурах. Поскольку стадия регенерации катализатора кислородом является определяющей для всего процесса в целом, возможность ее ускорения открывает перспективу создания реально экономичного МЭК-процесса.

Главным условием успешного использования гомогенных катализаторов на основе модифицированных ГПК-х' является бережное отношение к ним. Являясь высококонцентрированными растворами неорганических соединений (до 50 % твердого вещества по массе), эти растворы не терпят концентрации выше 0,3 М и перегревов. Для обеспечения устойчивости палладия в катализаторах (Pd + ГПК-х') недопустимо их перевосстановление, т.е. снижение $E_{кат}$ ниже 0,6 В. При соблюдении этих условий растворы катализаторов (Pd + ГПК-х') могут

работать стабильно, оставаясь гомогенными и сохраняя свою активность длительное время.

Опытно-промышленные работы по новому МЭК-процессу, проведенные в 2005—2006 гг., позволят избежать ошибок при разработке технологий окисления и других соединений в присутствии растворов Мо-V-P гетерополиоксидов.

Литература

1. Жижина Е.Г., Одяков В.Ф., Балашов А.Л., Матвеев К.И. // Катализ в промышленности. 2005. № 5. С. 28.
2. Smidt J, Hafner W., Jira R., Sedlmeier I., Sieber R., Rüttiger R., Kojer H. // Angew. Chemie. 1959, Bd. 71, Nr. 5. S. 176.
3. Козик Б.Л., Пестриков С.В., Савельев А.П. // Химия и технология топлив и масел. 1964. № 11. С. 11.
4. Кожевников И.В., Матвеев К.И. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 11. С. 1875.
5. Жижина Е.Г., Одяков В.Ф., Симонова М.В. // Кинетика и катализ. 2008. Т. 49. № 6. С. 814.
6. А.с. 822417 СССР. Катализатор для окисления этилена в ацетальдегид или бутилена в метилэтилкетон / Одяков В.Ф., Матвеев К.И., Городецкая Т.А., Пай З.П., Каранда Л.Н., Степанова Л.А., Нелин А.Г., Мушенко Д.В., Чернышкова Ф.А., Гвоздовский Г.Н. 1979.
7. А.с. 1669109 СССР. Катализатор для окисления *n*-бутилена в метилэтилкетон и способ его приготовления / Матвеев К.И., Одяков В.Ф., Жижина Е.Г., Моторный Ю.А., Ланге С.А. 1989.
8. Одяков В.Ф. // Журнал неорганической химии. 1999. Т. 44. № 2. С. 220.
9. Одяков В.Ф., Жижина Е.Г., Матвеев К.И. // Катализ в промышленности. 2007. № 4. С. 19.
10. Zhizhina E.G., Simonova M.V., Odyakov V.F., Matveev K.I. // React. Kinet. Catal. Letters. 2003. Vol. 80. № 1. P. 171.
11. Zhizhina E.G., Simonova M.V., Odyakov V.F., Matveev K.I. // Applied Catalysis, A: General. 2007. Vol. 319. № 1. P. 91.
12. Жижина Е.Г., Симонова М.В., Одяков В.Ф., Матвеев К.И. // Катализ в промышленности. 2005. № 2. С. 17.
13. Жижина Е.Г., Одяков В.Ф., Симонова М.В., Матвеев К.И. // Кинетика и катализ. 2005. Т. 46. № 3. С. 380.
14. Odyakov V.F., Zhizhina E.G., Matveev K.I. // J. Molec. Catal. A. Chem. 2000. Vol. 158. № 1 (Special Issue). P. 453.
15. Максимовская Р.И., Федотов М.А., Мاستихин В.М., Кузнецова Л.И., Матвеев К.И. // Доклады АН СССР. 1978. Т. 240. № 1. С. 117.
16. Одяков В.Ф., Жижина Е.Г., Максимовская Р.И., Матвеев К.И. // Кинетика и катализ. 1995. Т. 36. № 5. С. 795.
17. Пат. 2230612 РФ. Катализатор и способ получения метилэтилкетона / Матвеев К.И., Жижина Е.Г., Одяков В.Ф. 2004.
18. Odyakov V.F., Zhizhina E.G., Maksimovskaya R.I. // Applied Catalysis A: General. 2008. Vol. 342. № 1. P. 126.
19. Zhizhina E.G., Odyakov V.F. // Applied Catalysis, A: General. 2009. Vol. 358. № 2. P. 254.
20. Post K., Robins R.G. // Electrochimica Acta. 1976. Vol. 21. P. 401.
21. Новый справочник химика и технолога. Электродные процессы. Химическая кинетика и диффузия. Коллоидная химия. — СПб.: НПО «Профессионал», 2004. С. 9.
22. Standard Potentials in Aqueous Solution / Ed. by A.J. Bard, R. Parsons, J. Jordan — Marcel Dekker, Inc.: New York & Basel, 1985. P. 343.
23. Жижина Е.Г., Одяков В.Ф., Матвеев К.И. // Журнал прикладной химии. 2000. Т. 73. № 5. С. 777.
24. Пат. 2275960 РФ. Катализатор и способ получения метилэтилкетона / Матвеев К.И., Одяков В.Ф., Жижина Е.Г., Балашов А.Л., Федотов А.В. 2006.