

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПРОПАНА В СРЕДЕ CH_3COOH

Чепайкин Е.Г., Менчикова Г.Н., Помогайло С.И.

*Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова РАН,
142342, г. Черноголовка, Московская область, ул. Академика Осипьяна, д.8,
e-mail: echer@ism.ac.ru*

Rh и Pd-содержащие гомогенные каталитические системы эффективны при парциальном окислении алканов $\text{C}_1\text{--C}_4$ под действием O_2/CO в среде водной трифторуксусной кислоты (Ac_fOH)^{1,2}. Для действия этих систем необходимо введение сокатализаторов (солей Cu, Fe), роль которых заключается в активации кислорода. Среди других реокислителей известны $\text{H}_5[\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}]$ (ГПК-2), $\text{H}_7[\text{PMo}_8\text{V}_4\text{O}_{40}]$ (ГПК-4).

Сообщалось о применении ГПК-2 в качестве сокатализатора при окислении метана на Pd(II) в среде Ac_fOH .³ Было важно выяснить возможность действия ГПК в качестве сокатализаторов при окислении пропана под действием O_2/CO и сопоставить с эффективностью Cu (II). Однако, оказалось, что ГПК не растворимы в Ac_fOH , но растворимы в уксусной кислоте (AcOH). Опыты проводились в реакторе из нержавеющей стали при 80°C и парциальном давлении: C_3H_8 – 6,8 атм., O_2 – 4 атм., CO – 8 атм., He – 31.2 атм.

Установлено, что система $(2,2'\text{-bipy})\text{PdCl}_2\text{-Cu}(\text{OAc})_2$ в среде водной AcOH катализирует окисление пропана под действием O_2/CO в *n*-, изопропанола, ацетон и пропаналь. Сумма эфиров примерно равна сумме карбонильных соединений, а общий выход оксигенатов составил 35,4 моль/моль $(2,2'\text{-bipy})\text{PdCl}_2$. Использование ГПК-2 вместо $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ приводит к образованию только карбонильных оксигенатов и с более низким выходом.

Каталитическая система $\text{RhCl}_3\text{-Cu}(\text{OAc})_2$ при окислении пропана значительно более активна, чем Pd-содержащая. Общий выход оксигенатов составляет 71,8 моль/моль RhCl_3 . Введение ГПК-2 и ГПК-4 вместо $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ приводит лишь к следовым количествам оксигенатов из пропана. Обсуждаются механизмы действия катализаторов.

Литература:

1. E.G. Chepaikin, J. Mol. Catal., 2014, 385, 160
2. Е.Г. Чепайкин, А.П. Безрученко, Г.Н. Менчикова, Н.И. Моисеева, А.Е. Гехман, Нефтехимия, 2014, 54 (5), 380
3. J. Yan, Y. Wang, C. Hao, Catal. Lett., 2013, 143, 610.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 17-03-00336