



На правах рукописи

Никитина Мария Александровна

**КОНВЕРСИЯ 2,3-БУТАНДИОЛА НА ФОСФАТНЫХ
КАТАЛИЗАТОРАХ**

02.00.15 – кинетика и катализ

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Москва – 2016

Работа выполнена в лаборатории кинетики и катализа кафедры физической химии химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор
Иванова Ирина Игоревна

Официальные оппоненты:

доктор химических наук
Лебедева Ольга Евгеньевна
Белгородский государственный национальный
исследовательский университет,
заместитель директора по международной деятельности и
управлению качеством Института инженерных технологий и
естественных наук

доктор химических наук
Буряк Алексей Константинович
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук,
заведующий лаборатории физико-химических основ
хроматографии и хромато-масс-спектрометрии

Ведущая организация:

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН

Защита состоится "11" ноября 2016 г. в 16 час. 30 мин. на заседании диссертационного совета Д 501.001.90 по химическим наукам при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, ул. Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Химический факультет, ауд. 446.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке МГУ имени М.В. Ломоносова по адресу: г. Москва, Ломоносовский проспект, д. 27.

Автореферат диссертации размещен на сайте химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова (<http://www.chem.msu.ru>) и на сайте ВАК (<http://vak.ed.gov.ru>).

Автореферат разослан « » 2016 года.

Учёный секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук, доцент



Шилина М.И.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы и степень ее разработанности

В настоящее время переработка биомассы в ценные продукты химической промышленности приобретает все большее значение в связи с истощением запасов углеводородного сырья. Предполагается, что в ближайшие 20-30 лет доля процессов на основе возобновляемого сырья в общем химическом производстве значительно увеличится, а потребность в разработке биотехнологий будет расти.

Это в полной мере относится к процессу получения 2,3-бутандиола, который является продуктом переработки биомассы. Бутандиол находит применение как растворитель, эфиры этого спирта могут быть использованы в фармацевтических и косметических отраслях. Однако наибольший интерес представляют продукты дегидратации 2,3-бутандиола – метилэтилкетон (МЭК) и бутадие-1,3. МЭК широко используется как органический растворитель, а также как промежуточный продукт в синтезе метилэтилкетон пероксида. Бутадие является мономером в производстве различных синтетических каучуков: полибутадиеновых, бутадие-стирольных, бутадие-нитрильных и др.

Промышленные способы получения МЭК и бутадие различны, но для обоих веществ в качестве источника сырья используют C_4 -фракцию продуктов нефтепереработки. В связи с этим, большое значение приобретает поиск альтернативных способов получения МЭК и бутадие. Это обуславливает актуальность данной работы, направленной на разработку способа каталитического синтеза МЭК и бутадие из 2,3-бутандиола и создание высокоэффективного твердого катализатора этого процесса.

В настоящее время в качестве кислотных катализаторов дегидратации 2,3-бутандиола используют цеолиты, гетерополикислоты, а также различные оксиды. Главным недостатком данных систем является их низкая селективность по бутадие (для цеолитных катализаторов), высокая стоимость (редкоземельные оксиды), а также низкая стабильность каталитической активности во времени в результате быстрой дезактивации. Поэтому поиск более дешевого и эффективного катализатора процесса дегидратации 2,3-бутандиола является важной задачей.

К перспективным катализаторам дегидратации относятся фосфаты различных металлов. Эти каталитические системы характеризуются высокой кислотностью и

термостабильностью, они известны как эффективные катализаторы различных процессов, в том числе дегидратации спиртов и сахаров. Все это позволяет предположить, что они будут иметь высокую активность в дегидратации 2,3-бутандиола. В настоящей работе для исследования были выбраны фосфаты алюминия, бора, циркония, титана и ниобия, которые зарекомендовали себя как активные и селективные катализаторы дегидратации спиртов.

Цели и задачи работы

Цель работы заключалась в установлении основных закономерностей процесса дегидратации 2,3-бутандиола на фосфатных катализаторах, а также в разработке на основе этих систем высокоэффективных катализаторов синтеза МЭК и бутадиена.

Для достижения поставленной цели предполагалось решить следующие задачи:

- провести кинетический и термодинамический анализ процесса дегидратации 2,3-бутандиола и установить основные маршруты, ведущие к образованию целевых и побочных продуктов реакции;
- методами квантово-химического моделирования исследовать механизм дегидратации 2,3-бутандиола на фосфатном катализаторе;
- разработать методики синтеза фосфатных катализаторов с различной структурой и составом и провести их физико-химическое исследование;
- определить наиболее эффективные фосфатные катализаторы дегидратации 2,3-бутандиола;
- определить условия проведения процесса.

Научная новизна

Впервые проведено исследование процесса дегидратации 2,3-бутандиола на фосфатных катализаторах. Установлена последовательность образования основных продуктов реакции – метилэтилкетона, изобутанала, 3-бутен-2-ола и бутадиена-1,3, а также побочных продуктов, включающих диоксоланы. Определен равновесный состав продуктов при разных температурах. По данным квантово-химических расчетов предложен механизм образования метилэтилкетона, изобутанала и 3-бутен-2-ола на фосфатном катализаторе, включающий адсорбцию диола на льюисовском центре, взаимодействие с кислотной Р-ОН группой, отщепление молекулы воды с последующим гидридным сдвигом, метильным сдвигом или отщеплением протона.

Разработаны методики синтеза В-, Al-, Zr-, Ti- и Nb-фосфатных катализаторов дегидратации 2,3-бутандиола. Предложена методика синтеза аморфных фосфатов с развитой поверхностью и высокой концентрацией кислотных центров. Установлено, что основным продуктом дегидратации на фосфатных катализаторах является МЭК. Показано, что наиболее активными и селективными катализаторами синтеза МЭК являются аморфные Al- и Zr-фосфатные катализаторы. На основе полученных данных предложены эффективные катализаторы синтеза метилэтилкетона и установлены параметры проведения процесса, обеспечивающие высокий выход целевого продукта и производительность катализатора.

Теоретическая и практическая значимость результатов

Теоретическая значимость работы обусловлена тем, что полученные в диссертации теоретические и экспериментальные данные могут быть использованы для научного прогнозирования каталитических свойств фосфатных систем в дегидратации 2,3-бутандиола и для создания научных основ приготовления фосфатных катализаторов этого процесса.

Практическая значимость результатов определяется тем, что в работе предложен новый способ селективного получения метилэтилкетона, основанный на газофазной дегидратации 2,3-бутандиола в проточных условиях в присутствии Al- или Zr-фосфатных катализаторов. Разработанные катализаторы обеспечивают конверсию 2,3-бутандиола 100% и селективность по метилэтилкетону 70-78% при производительности катализатора 3,0-1,0 г /г*ч по МЭК.

Положения, выносимые на защиту:

- основные продукты дегидратации 2,3-бутандиола на фосфатных катализаторах и последовательность их образования;
- равновесный состав продуктов дегидратации 2,3-бутандиола в зависимости от температуры;
- методики синтеза В-, Al-, Zr-, Ti- и Nb-содержащих фосфатных катализаторов дегидратации 2,3-бутандиола;
- особенности превращения 2,3-бутандиола на В-, Al-, Zr-, Ti- и Nb-содержащих фосфатах;
- новый способ селективного получения метилэтилкетона.

Апробация работы

Материалы диссертации были представлены на 7-ой Всероссийской цеолитной конференции (Звенигород, 2015), XXXIII Всероссийском симпозиуме молодых ученых по химической кинетике (Московская область, панс. Березки 2015).

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 5 печатных работ: 2 статьи в рецензируемых научных журналах, 1 патент РФ и 2 тезисов докладов на конференциях.

Объём и структура диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, основных результатов и выводов, списка сокращений, а также списка цитируемой литературы. **Во введении** обоснована актуальность работы, сформулированы основные цели и задачи исследования, показана научная новизна и практическая значимость работы. **Обзор литературы** состоит из трех разделов. В первом разделе рассмотрены способы получения 2,3-бутандиола и основные пути его превращения. Во втором разделе представлен подробный анализ реакции дегидратации 2,3-бутандиола на кислотных катализаторах. В третьем разделе дан обзор фосфатных катализаторов, обсуждаются методы их синтеза, физико-химические и каталитические свойства в дегидратации одно- и многоатомных спиртов. В **экспериментальной части** изложены методики приготовления катализаторов и описаны методы их исследования. **Обсуждение результатов** состоит из пяти разделов, посвященных кинетическому и термодинамическому исследованию процесса дегидратации 2,3-бутандиола, квантово-химическому изучению механизма реакции, синтезу и исследованию физико-химических и каталитических свойств фосфатных катализаторов, выбору условий проведения процесса и сопоставлению полученных результатов с литературными данными.

Работа изложена на 141 странице машинописного текста, содержит 56 рисунков и 18 таблиц. Список литературы включает 199 наименований.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Объекты и методы исследования

Кристаллические и аморфные фосфаты циркония, ниобия, алюминия, титана и бора, которые далее обозначены как ZrP, NbP, AlP, TiP, BP, были получены методами осаждения и гидротермального синтеза. Для синтеза фосфатных катализаторов с различной структурой, пористостью и кислотностью варьировали соотношение Me/P, тип растворителя и температуру прокаливания образцов после синтеза. Цеолитные катализаторы со структурой FAU, BEA и MFI были предоставлены компанией Zeolyst. Zr-содержащие цеолиты получали методом пост-синтетического модифицирования. В качестве оксидных каталитических систем использовали коммерческий оксид алюминия, предоставленный фирмой UOP (γ -Al₂O₃), оксид кремния SiO₂ Cariact фирмы Fuji Silysia Chemical Ltd, а также оксид циркония ZrO₂, полученный из свежесажженного гидроксида Zr прокаливанием в токе сухого воздуха при 400°C.

Химический состав полученных образцов определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа. Структуру изучали методами рентгенофазового анализа (РФА) и ИК-спектроскопии. Кислотные свойства исследовали методом термопрограммированной десорбции аммиака (ТПД NH₃); природу кислотных центров изучали методом ИК-спектроскопии молекул-зондов: пиридина, СО и Н₂О. Пористую структуру образцов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота.

Квантово-химические вычисления осуществляли с использованием программных пакетов Gaussian 09, ORCA и ПРИРОДА с применением теории функционала электронной плотности (DFT) с гибридным функционалом B3LYP и трехэкспонентным базисным набором 6-311++G(d,p); а также def2-TZV2p и псевдо-потенциалами LANL2. Для более точной количественной оценки проводили расчет энергий в стационарных точках методом связанных кластеров с учетом однократных и двукратных возбуждений с базисом 6-311++G(3df,2p). Для учета энтропийной и термической составляющих и оценки энергии Гиббса использовали методы статистической термодинамики. Колебательные уровни энергии рассчитывали в модели гармонического осциллятора, вращательные уровни энергии - в модели жесткого ротатора.

Каталитические эксперименты проводили в установке проточного типа с неподвижным слоем катализатора, а также в статическом реакторе автоклавного типа. В проточном реакторе реакцию вели при атмосферном давлении, в диапазоне температур

200-450°C и массовой скорости подачи сырья 1-600 ч⁻¹. В статическом реакторе процесс проводили при давлении 1МПа и массовой доле катализатора 5%. Продукты реакции анализировали методом газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ). Идентификацию продуктов реакции проводили методом хромато-масс-спектрометрии, а также путём сопоставления с эталонными веществами. Закоксованные катализаторы характеризовали методами термогравиметрического и дифференциального термического анализа.

2. Основные закономерности дегидратации 2,3-бутандиола

2.1. Кинетика реакции, последовательность образования продуктов

Для определения первичных и вторичных продуктов процесса и установления последовательности их образования было проведено кинетическое исследование реакции, в ходе которого массовую скорость подачи бутандиола варьировали от 1 до 600 ч⁻¹. Анализ кинетических закономерностей проводили на аморфном фосфате циркония ZrP при температуре 250°C. В ходе превращений были обнаружены следующие основные продукты дегидратации: МЭК, изобутаналь, 3-бутен-2-ол и бутадиеи. Кроме того, наблюдали небольшие количества тяжелых С₈ продуктов, включающих, в основном, диоксоланы. Зависимости выходов продуктов от конверсии 2,3-бутандиола приведены на Рисунке 1.

Вид кинетических кривых указывает на то, что первичными продуктами реакции

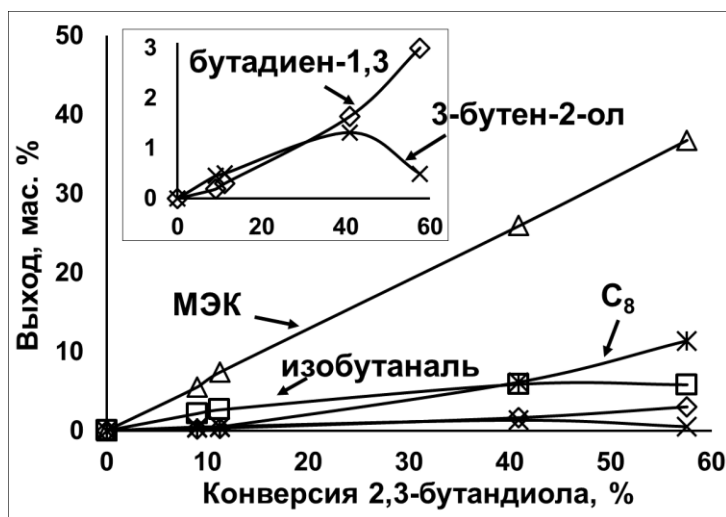


Рисунок 1. Зависимость выхода продуктов дегидратации 2,3-бутандиола от конверсии при 250°C на ZrP

являются МЭК, изобутаналь и 3-бутен-2-ол. Бутадиеи, по всей видимости, образуется из 3-бутен-2-ола. Для проверки этой гипотезы были проведены дополнительные эксперименты по дегидратации 3-бутен-2-ола, в ходе которых было подтверждено, что бутадиеи является продуктом превращения 3-бутен-2-ола.

Диоксоланы наблюдали при более высоких конверсиях, они являются продуктами взаимодействия

2,3-бутандиола с изобутаналем, МЭК или бутадиеином.

Ход кривых выхода указывает на то, что изобутаналь дает основной вклад в процесс образования диоксоланов. Схема маршрутов реакции, составленная на основе анализа кинетических зависимостей, приведена на Рисунке 2. Согласно этой схеме, дегидратация 2,3-бутандиола происходит по трем параллельным маршрутам:

- отщепление молекулы воды, сопровождающееся гидридным сдвигом и приводящее к образованию МЭК;
- отщепление молекулы воды с последующим метильным сдвигом, дающее изобутаналь;
- последовательное отщепление 2-х молекул воды, приводящее к образованию вначале ненасыщенного спирта 3-бутен-2-ола, а затем бутадиена-1,3.

Конденсация первичных продуктов дегидратации с 2,3-бутандиолом сопровождается образованием тяжелых циклических продуктов.

2.2. Термодинамика реакции

В литературе не представлены экспериментальные термодинамические данные для 2,3-бутандиола, изобутаняля и 3-бутен-2-ола, поэтому изменение энергии Гиббса рассчитывали методами молекулярного моделирования. Значения энергий Гиббса реакций дегидратации при температуре 250°C приведены на Рисунке 3.

Состав равновесной смеси продуктов рассчитывали численно с

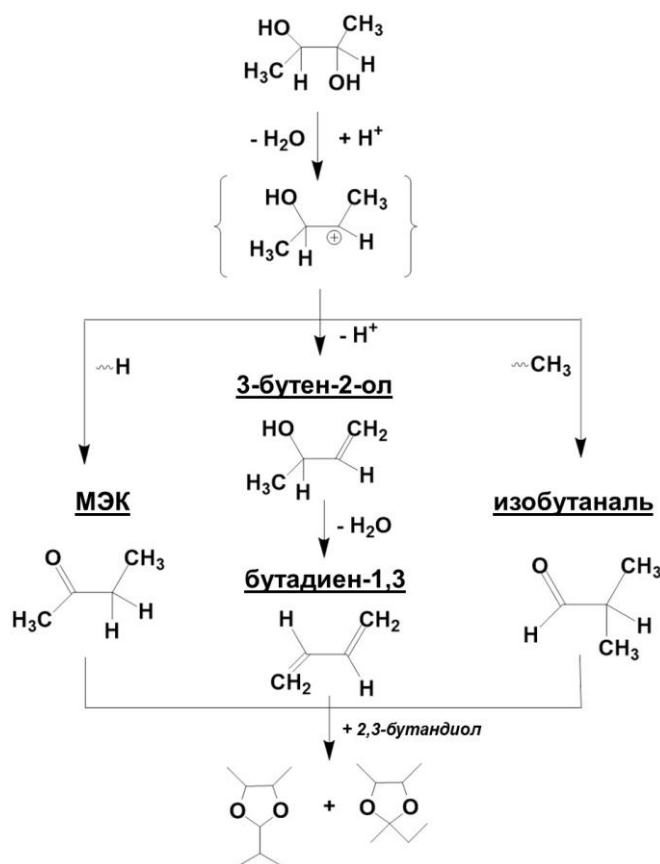


Рисунок 2. Схема превращения 2,3-бутандиола

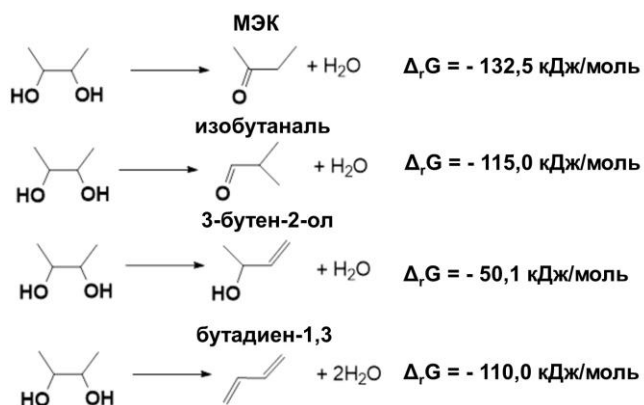


Рисунок 3. Реакции дегидратации 2,3-бутандиола

помощью пакета программы Mathtrek Systems (EQS4WIN) на основе расчетных параметров ППЭ системы и значений полной свободной энергии Гиббса. При расчете учитывали следующие компоненты смеси: 2,3-бутандиол, МЭК, изобутаналь, 3-бутен-2-ол и бутадиен-1,3. Результаты по изменению равновесного состава в зависимости от температуры приведены на Рисунке 4.

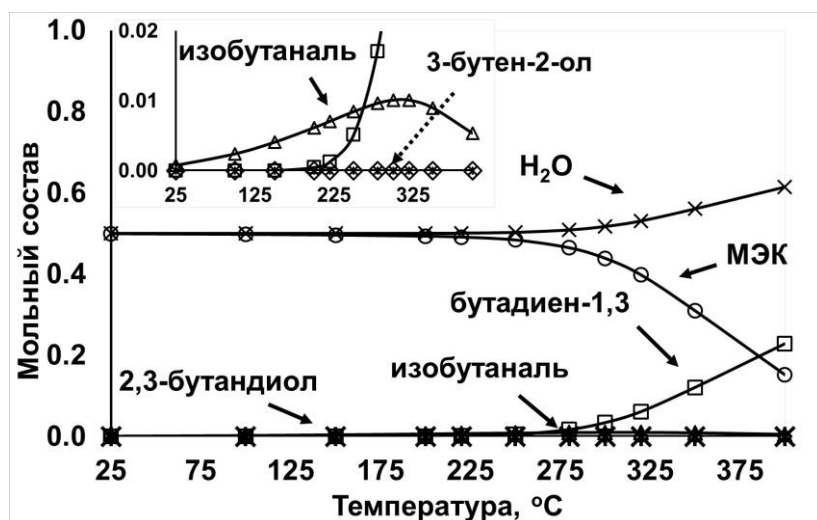


Рисунок 4. Состав равновесной смеси продуктов дегидратации 2,3-бутандиола при различных температурах

исследованном интервале температур.

Таким образом, термодинамические данные указывают на то, что увеличение температуры реакции должно способствовать росту содержания бутадиена за счёт снижения концентрации МЭК в смеси продуктов.

2.3. Квантово-химическое исследование механизма реакции дегидратации 2,3-бутандиола

Для понимания механизма реакции дегидратации на фосфатных катализаторах было проведено квантово-химическое моделирование элементарных стадий процесса с участием $[H^+]$ в качестве катализатора, а также на кластере, моделирующем активный центр фосфата циркония. Выбор кластера был сделан на основе структурного фрагмента пирофосфата циркония [ICSD 24853], включающего один атом циркония,

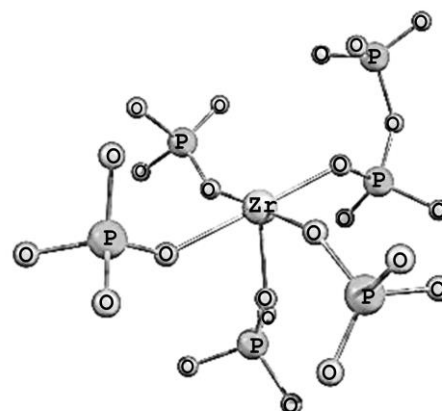


Рисунок 5. Модель каталитического центра

Как видно из рисунка, наиболее термодинамически выгодным продуктом дегидратации является МЭК. При увеличении температуры свыше $300^{\circ}C$ наблюдается постепенное увеличение вклада бутадиена-1,3. Содержание изобутаналь и ненасыщенного спирта незначительно во всем

окруженный 6-ю фосфатными группами (Рисунок 5). В выбранной модели роль кислотного центра Льюиса играет центральный атом Zr, а роль брэнстедовских центров – гидроксильные группы, связанные с фосфором.

Все расчеты проводили для RR-изомера 2,3-бутандиола в *gash*-конформации. Энергетический профиль для реакции дегидратации 2,3-бутандиола при 250°C и предполагаемый механизм образования первичных продуктов реакции – МЭК, изобутаналь и 3-бутен-2-ола, приведены на Рисунке 6.

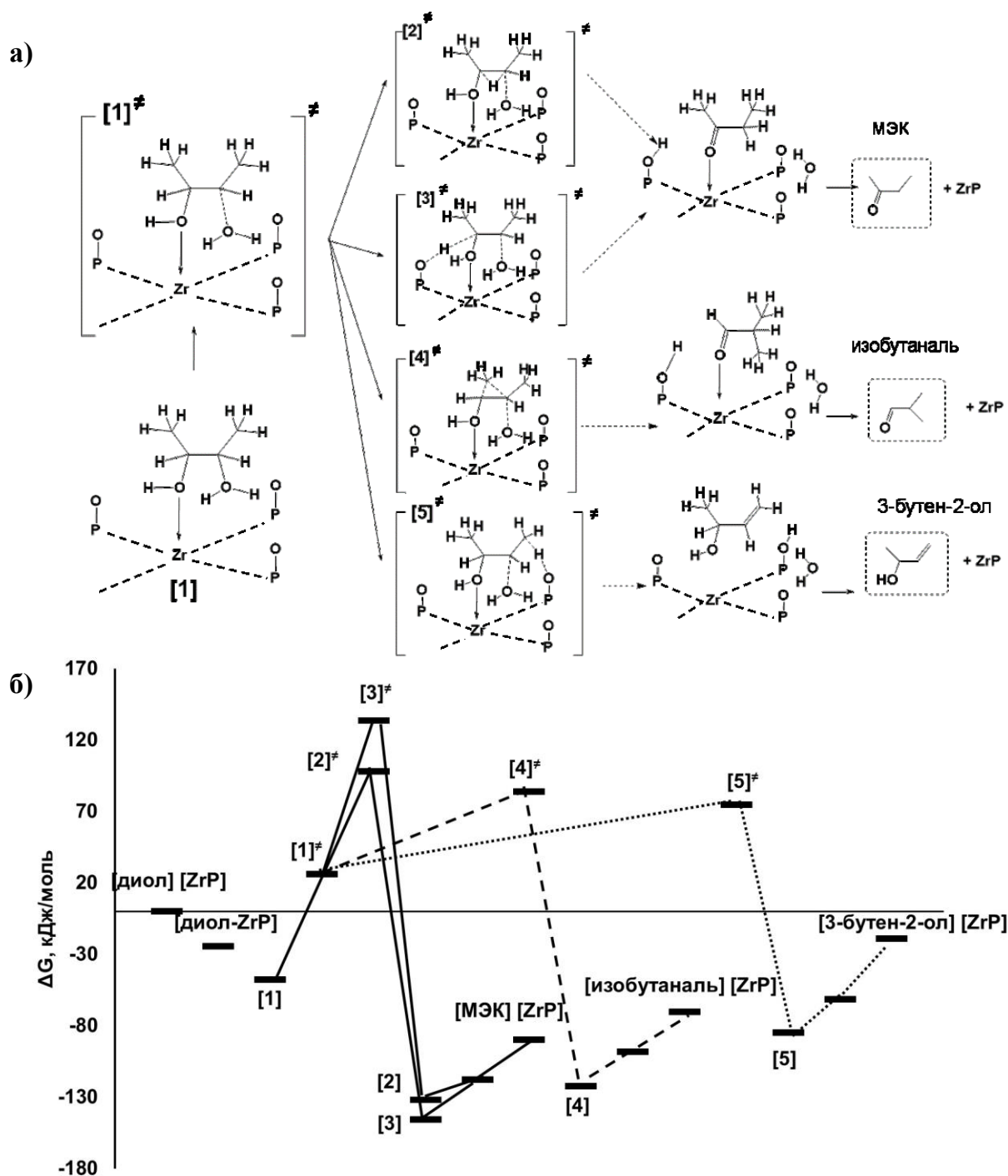


Рисунок 6. Механизм дегидратации 2,3-бутандиола на ZrP катализаторе (а); энергетический профиль для реакции дегидратации 2,3-бутандиола при 250°C (б)

На первой стадии процесса происходит адсорбция диола на льюисовском центре (атоме Zr) и взаимодействие с одной из гидроксильных Р-ОН групп. Состояние [1] с образованием прочных водородных связей между диолом и ОН-группами катализатора достаточно устойчиво, и для отщепления молекулы воды от диола и образования переходного состояния [1][‡] требуются значительные затраты энергии. Дальнейшие пути превращения могут включать 4 направления: гидридный сдвиг [2][‡], отщепление протона от метиленовой группы [3][‡], метильный сдвиг [4][‡] и отщепление протона от метильной группы [5][‡]. Гидридный сдвиг и отщепление протона от метиленовой группы ведут к образованию МЭК, метильный сдвиг дает изобутаналь, а отщепление протона от метильной группы приводит к 3-бутен-2-олу. Как видно из Рисунка 6б, наименьшая энергия Гиббса активации наблюдается в случае отщепления протона от метильной группы, а наибольшая – в случае отщепления протона от метиленовой группы.

Таблица 1. Рассчитанные значения энергии Гиббса активации

Продукт Процесс	ΔG^\ddagger [H⁺], кДж/моль	ΔG^\ddagger ZrP, кДж/моль
МЭК гидридный сдвиг	64,3	72,0
МЭК отщепление протона	32,3	107,5
изобутаналь метильный сдвиг	69,1	57,9
3-бутен-2-ол отщепление протона	38,5	48,8

Сравнение полученных результатов с данными для системы 2,3-бутандиол/[H⁺], приведенное в Таблице 1, показывает, что основные отличия наблюдаются в энергии Гиббса активации для переходного состояния [3][‡], ведущего к образованию МЭК. В результате в системе

2,3-бутандиол/[H⁺] более выгодно отщепление протона от метиленовой группы, ведущее к образованию МЭК, а в системе 2,3-бутандиол/ZrP – отщепление протона от метильной группы, дающий к 3-бутен-2-ол, который в дальнейшем ведет к бутадиену-1,3.

Полученный результат указывает на то, что адсорбция молекулы на льюисовском центре и ее ориентация относительно центров Брэнстеда играют ключевую роль и могут способствовать реализации того или иного пути реакции. При этом геометрия центра и взаимное расположение циркония и фосфора приобретают большое значение.

С целью выяснения влияния геометрии активного центра было проведено моделирование реакции отщепления протона от метиленовой и метильной групп в системах с различным расстоянием между атомами Zr и P. Результаты показали, что при

расстоянии Zr - P, лежащем в диапазоне 3-5 Å, реализация 1-го пути, ведущего к образованию МЭК, становится более энергетически вероятной. Тогда как расстояние в диапазоне 5-5,2 Å является оптимальным для образования ненасыщенного спирта. При дальнейшем увеличении расстояния Zr - P в обоих случаях наблюдается значительный рост ΔG^\ddagger .

На основе исследования механизма дегидратации диола можно выделить следующие основные факторы, определяющие селективность и активность фосфатных систем в исследуемом процессе:

- количество центров Брэнстеда и Льюиса на катализаторе и соотношение между ними;
- расстояние Me-P в структуре катализатора.

Общее количество кислотных центров фосфатов определяется площадью доступной поверхности, соотношение центров Брэнстеда и Льюиса можно регулировать путем изменения элементного состава, геометрия центра зависит от структуры образца. В связи с этим, дальнейшая работа была направлена на получение фосфатных катализаторов с различным составом, структурой и текстурой.

3. Фосфаты металлов

В качестве фосфатных катализаторов дегидратации 2,3-бутандиола были изучены фосфаты бора, алюминия, титана, циркония и ниобия. Выбор металла в фосфате был обусловлен тем, что ранее фосфаты ниобия, циркония, а также бора показали высокую активность в процессах дегидратации многоатомных спиртов и сахаров.

3. 1. Физико-химические свойства

С целью корректного сравнения катализаторов условия синтеза различных фосфатов подбирали таким образом, чтобы полученные образцы имели близкую удельную площадь поверхности (70-90 м²/г). Фосфаты алюминия, ниобия и циркония были синтезированы из соответствующих неорганических солей и ортофосфорной кислоты. Для синтеза фосфатов титана и бора использовали органические соли – тетрабутоксид титана и триизопророксид бора.

В Таблице 2 приведены обозначения и основные характеристики синтезированных фосфатных образцов. Мольное соотношение Me/P для полученных систем оказалось различным. Наибольшее содержание металла имели образцы AlP и NbP, что может быть связано с присутствием оксидной фазы в этих образцах. Для титан-

и цирконийфосфатов соотношение Me/P составляет ~ 1/2, что соответствует формуле $Me(HPO_4)_2 \cdot nH_2O$. Для борфосфата оно близко к единице, как в BPO_4 .

Таблица 2. Характеристики синтезированных образцов

Катализатор	Прекурсоры	Me/P, моль/моль	S уд, м ² /г	V пор, см ³ /г	d пор, нм	a ₀ *, мкмоль/г
ZrP	ZrOCl ₂ ·8H ₂ O + H ₃ PO ₄	0,6	85	0,1	5-100	840
TiP	Ti(OBu) ₄ + H ₃ PO ₄	0,5	87	0,3	20-100	410
NbP	Nb ₂ O ₅ ·nH ₂ O + H ₃ PO ₄	2,5	88	0,4	20-80	640
AlP	AlCl ₃ + H ₃ PO ₄	1,5	88	0,6	20-90	930
BP	B(i-PrO) ₃ + H ₃ PO ₄	1	73	0,5	10-80	430

* - Количество кислотных центров по данным ТПД NH₃

Структуру полученных катализаторов исследовали методами РФА и ИК-спектроскопии (Рисунок 7). По данным РФА все полученные фосфаты, за исключением фосфата бора, представляют собой аморфные материалы. Фосфат бора имеет кристаллическую структуру β-кristобалита. В ИК-спектрах образцов наблюдаются широкие полосы в интервале 3400-3600 см⁻¹ и в области 1635-1945 см⁻¹, которые соответствуют гидроксильным группам и адсорбированной воде. Полосы в области 850-1160 см⁻¹ соответствуют асимметричным и симметричным колебаниям P=O и P-OH групп. Спектр фосфата бора существенно отличается от остальных, благодаря его кристаллической структуре. Полосы 555, 620 см⁻¹ и 929 см⁻¹, наблюдаемые только в случае BP, могут быть отнесены к колебаниям в тетраэдрах [PO₄]³⁻ и B-O, соответственно. В случае NbP и AlP образцов наблюдается широкая полоса в диапазоне

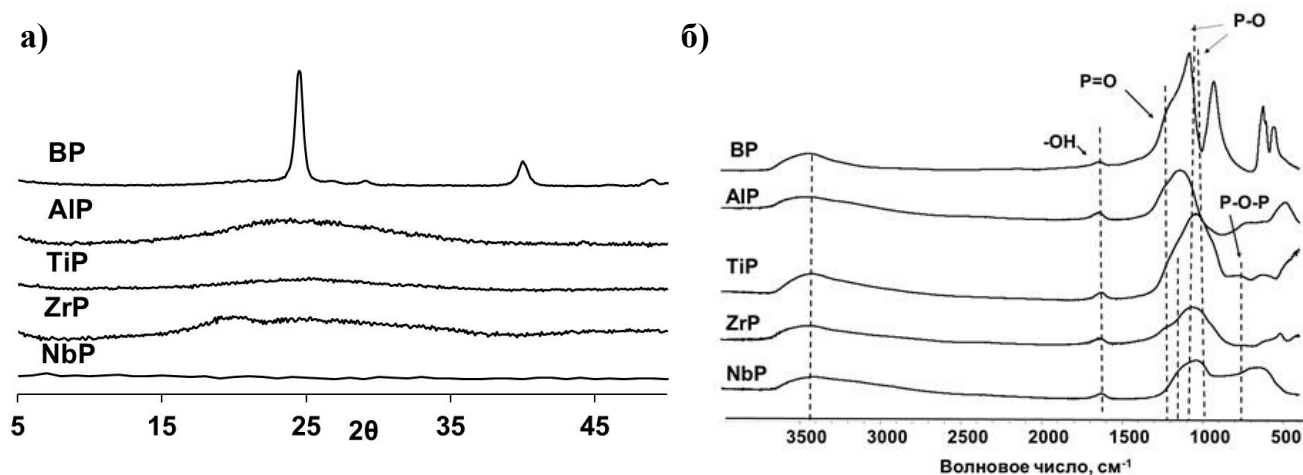


Рисунок 7. Дифрактограммы (а) и ИК-спектры (б) фосфатных катализаторов

500-700 cm^{-1} , которая может соответствовать валентным колебаниям связей Me-O-Me и указывать на присутствие оксидной фазы. Кислотно-основные свойства материалов исследовали методами ТПД NH_3 и ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина. Метод ТПД NH_3 позволил получить информацию о количестве и силе кислотных центров. Кривые ТПД NH_3 , приведенные на Рисунке 8а, указывают на то, что фосфаты алюминия, титана и бора имеют преимущественно слабые центры, в то время как для фосфатов циркония и ниобия значительный вклад вносят сильные центры. Общее количество кислотных центров возрастает в следующем ряду металлофосфатов: $\text{TiP} < \text{BP} < \text{NbP} < \text{ZrP} < \text{AlP}$.

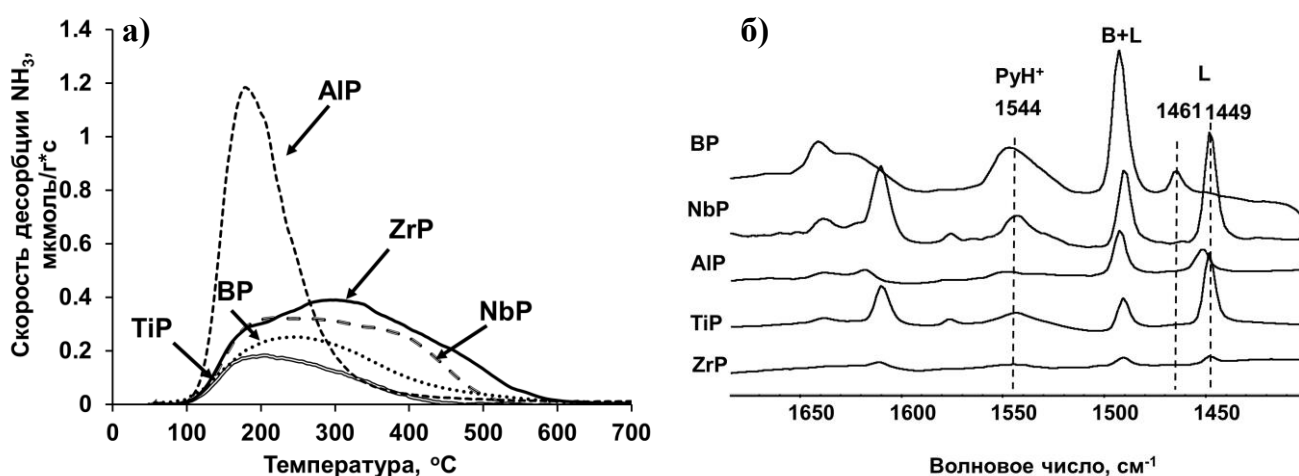


Рисунок 8. Кривые ТПД NH_3 (а) и ИК-спектры адсорбированного пиридина (б) фосфатных катализаторов

Метод ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина (Рисунок 8б) использовали для определения типа центров. Наличие полос в области 1540-1550 cm^{-1} и в области 1449-1461 cm^{-1} указывает на присутствие во всех образцах центров Брэнстеда и Льюиса, соответственно. Кислотность Брэнстеда обусловлена терминальными Р-ОН группами, а также гидроксильными группами на металлах. Центрами Льюиса являются координационно ненасыщенные атомы металлов. Следует отметить, что ИК-спектры борфосфата отличаются от остальных спектров в области 1445-1465 cm^{-1} . Полоса, соответствующая центрам Льюиса, значительно сдвинута в область высоких волновых чисел (1461 cm^{-1}), что, по-видимому, связано с кристаллической структурой этого материала. Наибольшим количеством центров Брэнстеда характеризуется образец ВР, тогда как фосфат титана дает максимальный вклад льюисовских центров. Следует отметить, что соотношение количества центров Брэнстеда и Льюиса (В/Л) в фосфатах

металлов сильно зависит от количества хемосорбированной воды. Взаимодействие молекул воды с координационно ненасыщенными центрами приводит к образованию ОН групп. И наоборот, дегидратация образца сопровождается трансформацией центров Брэнстеда в центры Льюиса. При высоких температурах прокаливания (400°C) соотношение В/Л меньше 1 для всех образцов, кроме ВР. Адсорбция воды приводит к увеличению вклада брэнстедовской кислотности и сопровождается увеличением соотношения В/Л выше 1. Исключение составляет образец TiP, для которого В/Л не превышает 0,8 даже после адсорбции воды.

3.2. Каталитические свойства фосфатов металлов

Каталитические свойства фосфатных катализаторов разного типа исследовали при

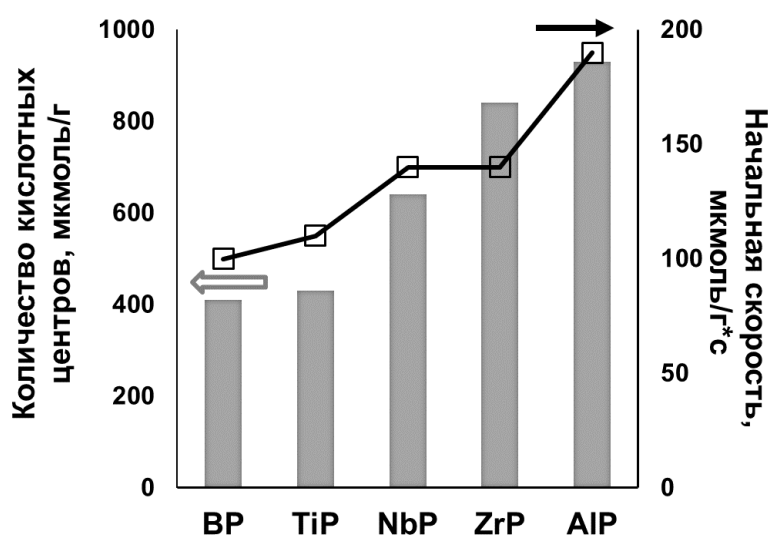


Рисунок 9. Зависимость начальных скоростей конверсии 2,3-бутандиола от кислотности Me-фосфатных катализаторов при 250°C

температуре 250°C в широком интервале варьирования массовых скоростей подачи 2,3-бутандиола (1-600 ч⁻¹). Сравнение каталитической активности проводили по начальным скоростям превращения 2,3-бутандиола, рассчитанным из наклона кинетических кривых в области низких конверсий (<10%). Как видно из Рисунка 9 и Таблицы 3, начальные скорости реакции

увеличиваются в следующем ряду катализаторов: ВР < TiP < NbP = ZrP < AlP.

Наибольшую активность в дегидратации 2,3-бутандиола имеет катализатор на основе AlP. Сравнение каталитической активности с данными по кислотности показало, что начальные скорости реакции коррелируют с общим количеством кислотных центров, определенным методом ТПД NH₃ (Рисунок 9).

Следует отметить, что все фосфатные катализаторы имели высокую устойчивость к дезактивации и работали стабильно на протяжении всех экспериментов, продолжительность которых составляла 5-6 часов.

Селективность катализаторов сравнивали при близких конверсиях бутандиола, соответствующих 11-12% (Таблица 3). Близкие степени превращения достигали путем варьирования массовых скоростей подачи сырья. На всех катализаторах основным продуктом превращения 2,3-бутандиола был МЭК – наиболее стабильный продукт реакции. Содержание кетона в смеси получаемых продуктов составляло 60-67 мас. %. Помимо кетона наблюдали значительные количества изобутаналь (14–30 мас. %). Содержание же 2-бутен-3-ола и бутадиена не превышало 12 мас. %. Максимальная селективность по последним наблюдалась на борфосфате.

Наибольшее количество тяжелых продуктов конденсации (диоксоланов) было обнаружено для ВР и АР катализаторов, характеризующихся большим вкладом бренстедовских центров в кислотность. При этом увеличение селективности по С₈-продуктам закономерно сопровождалось снижением селективности по изобутаналу. Это позволило предположить, что диоксоланы образуются в основном в результате конденсации альдегида с бутандиолом.

Таблица 3. Дегидратация 2,3-бутандиола на фосфатных катализаторах при 250°С

Катализатор	ZrP	BP	NbP	TiP	AlP
Начальная скорость, мкмоль/г*с	140	100	140	110	190
Конверсия 2,3-бутандиола, %	11,2	11,3	11,2	12,1	12,1
Массовая скорость подачи, ч ⁻¹	400	300	400	300	500
Селективность, мас. %					
МЭК	65,8	60,0	60,4	67,2	64,7
изобутаналь	23,5	14,0	30,8	23,6	21,8
3-бутен-2-ол	3,1	6,4	3,8	6,0	3,8
бутадиен-1,3	3,5	5,4	1,5	1,6	1,4
С ₈	4,1	14,2	3,5	1,6	8,3
бутадиен + 3-бутен-2-ол	6,6	11,8	5,3	7,6	5,2

Таким образом, проведенное исследование показало, что фосфаты металлов являются эффективными катализаторами дегидратации 2,3-бутандиола: по активности и стабильности работы во времени они превосходят оксидные и цеолитные системы. Основным направлением превращения на металлофосфатах является дегидратация 2,3-бутандиола в МЭК. Наиболее активными из изученных катализаторов оказались фосфаты алюминия, циркония и ниобия, при этом максимальная селективность по МЭК

и бутадиену-1,3 достигалась на AlP и ZrP. Эти катализаторы были выбраны для дальнейших исследований.

4. Аморфные и кристаллические Zr-фосфаты

С целью выявления влияния структуры и текстуры фосфатных катализаторов на их каталитические свойства были синтезированы аморфные и кристаллические фосфаты циркония.

4.1. Синтез и физико-химические свойства

Аморфные фосфаты получали методом осаждения из растворов цирконилхлорида и ортофосфорной кислоты. Замена воды на менее полярный растворитель - этанол - позволила получить фосфаты циркония (ZrP-e) с высокой площадью поверхности (130-300 м²/г). На основе данного подхода были синтезированы серии образцов, различающиеся содержанием металла, а также температурой прокаливания (Таблица 4). Кристаллический α -ZrP получали кипячением аморфного ZrP геля в растворе ортофосфорной кислоты. γ -ZrP получали методом гидротермального синтеза из гидрофосфата натрия и цирконилхлорида.

Таблица 4. Характеристики цирконийфосфатных образцов

Катализатор*	Прекурсоры	Me/P, моль/моль	T прок., °C	S _{уд} , м ² /г	V пор, см ³ /г	a ^o **, мкмоль/г
ZrP	ZrOCl ₂ *8H ₂ O + H ₃ PO ₄	0,6	400	85	0,1	840
ZrP(0,5)-e-400	ZrOCl ₂ *8H ₂ O + H ₃ PO ₄ / EtOH	0,5	400	290	0,5	1564
ZrP(1)-e-400	ZrOCl ₂ *8H ₂ O + H ₃ PO ₄ / EtOH	0,8	400	139	0,2	527
ZrP(0,5)-e-550	ZrOCl ₂ *8H ₂ O + H ₃ PO ₄	0,5	550	226	0,4	1114
ZrP(0,5)-e-1200	ZrOCl ₂ *8H ₂ O + H ₃ PO ₄	0,5	1200	6	0,1	25
α -ZrP-400	Гель ZrP +H ₃ PO ₄	0,5	400	49	0,1	316
γ -ZrP-400	Na ₂ HPO ₄ *2H ₂ O + ZrOCl ₂ *8H ₂ O	0,6	400	51	0,1	280

* - Обозначение образцов включает мольное отношение Me/P (в скобках), вид растворителя –этанол (e), а также температуру прокаливания

** - Количество кислотных центров по данным ТПД NH₃

Данные РФА подтвердили образование кристаллических α - и γ -форм фосфатов (Рисунок 10). Кроме того, было показано, что в случае α -ZrP прокаливание при 400 °С не приводит к значительным изменениям структуры. Напротив, в случае γ -ZrP прокаливание сопровождалось частичным разрушением γ -фазы и превращением в пирофосфат циркония. Прокаливание аморфных образцов при 1200°С приводило к образованию кристаллического пирофосфата ZrP_2O_7 (Рисунок 10), что сопровождалось резким падением удельной площади поверхности (Таблица 4).

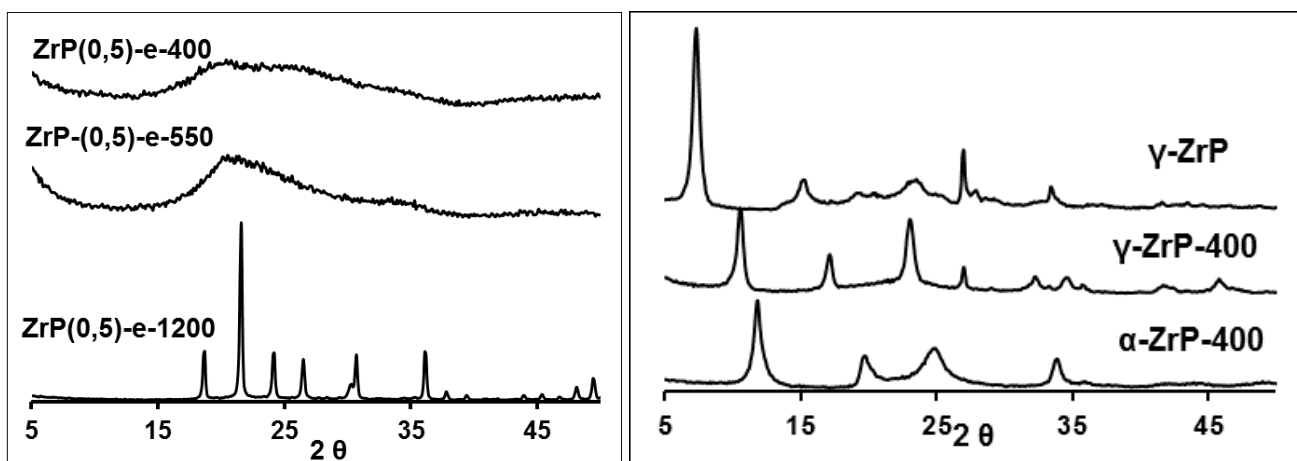


Рисунок 10. Дифрактограммы аморфных и кристаллических фосфатов циркония

На Рисунке 11 представлены данные по кислотности фосфатов циркония, полученные методом ТПД NH_3 . ТПД кривые аморфных образцов характеризуются одним широким пиком в интервале температур 200-400°С, отвечающим широкому распределению центров по силе.

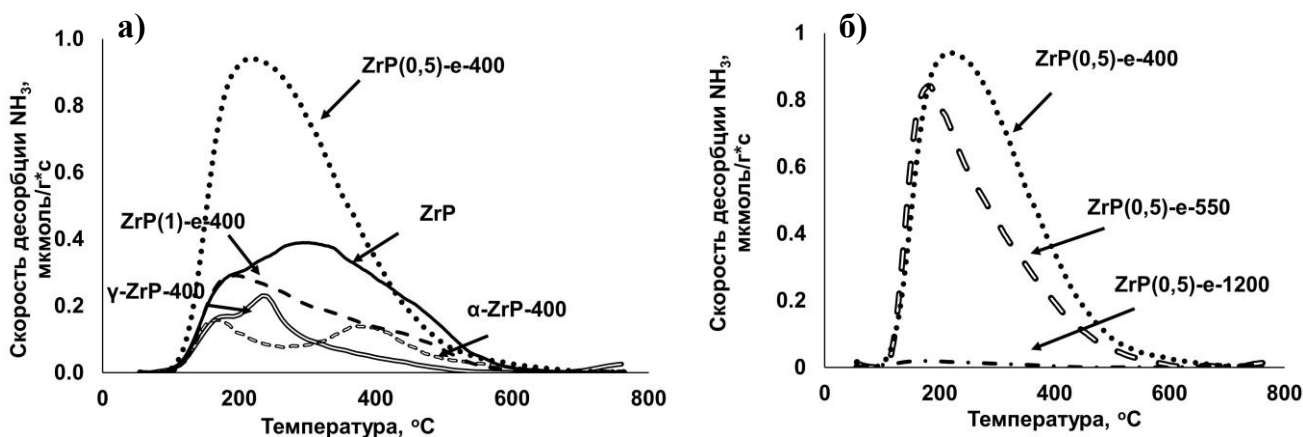


Рисунок 11. Кривые ТПД NH_3 для аморфных и кристаллических фосфатов циркония (а) и для $ZrP(0,5)$ -е, прокаленном при различных температурах (б)

Напротив, для кристаллических образцов наблюдаются два более узких пика, что говорит о более узком распределении центров по силе, т.к. в данном случае образуется упорядоченная структура с большим количеством идентичных между собой фосфатных групп. Общее количество центров растет в следующем ряду образцов: γ -ZrP-400 < α -ZrP-400 < ZrP(1)-e-400 < ZrP < ZrP(0,5)-e-400, симбатно с увеличением удельной площади поверхности (Таблица 4). Снижение удельной площади поверхности в результате прокаливании закономерно сопровождается конденсацией фосфатных групп и снижением концентрации центров (Рисунок 11б).

4.2. Каталитические свойства

Для сравнения каталитической активности образцов были рассчитаны начальные скорости конверсии 2,3-бутандиола (Таблица 5). Результаты показали, что активность фосфатов циркония коррелирует с удельной площадью поверхности образцов и общим количеством кислотных центров (Таблица 4). Наилучший результат показал образец Zr(0,5)-e-400, полученный в этаноле. Этот образец был наиболее активен среди всех изученных металлофосфатов (для сравнения см. Таблицу 3). Следует отметить, что

Таблица 5. Дегидратация 2,3-бутандиола на аморфных и кристаллических фосфатах циркония при 250°C

	ZrP	ZrP(0,5)- e-400	ZrP(1)- e-400	ZrP-(0,5)- e-550	ZrP(0,5)- e-1200	α -ZrP- 400	γ -ZrP- 400
Начальная скорость мкмоль/г*с	140	220	170	190	20	70	50
Конверсия 2,3-бутандиола, %	11,2	11,8	11,0	11,1	11,5	12,0	10,9
Массовая скорость подачи, ч ⁻¹	400	600	500	550	50	200	150
Селективность, мас. %							
МЭК	65,8	57,7	63,4	69,6	66,3	70,1	64,3
изобутаналь	23,5	24,8	12,5	14,7	16,3	19,2	18,9
3-бутен-2-ол	3,1	4,9	4,6	5,9	3,7	5,9	5,9
бутадиен-1,3	3,5	1,8	0,8	1,1	5,8	1,2	1,5
C ₈	4,1	10,8	18,7	8,7	7,9	3,6	9,4
бутадиен + 3-бутен-2-ол	6,6	6,7	5,5	7,0	9,5	7,1	7,4

изменение структуры, состава и текстуры образцов не оказало существенного влияния на селективность процесса. Несмотря на то, что получение кристаллических материалов позволяет несколько увеличить селективность по 3-бутен-2-олу и бутадиену, основным направлением процесса остается синтез МЭК.

Полученные результаты показали, что выбор методики синтеза (в частности, выбор среды проведения синтеза) значительно влияет на физико-химические и каталитические свойства фосфатных катализаторов. Замена воды на этанол способствует получению материала с развитой поверхностью, большим количеством кислотных центров и приводит к увеличению активности катализатора в дегидратации бутандиола.

5. Влияние условий дегидратации 2,3-бутандиола на Al- и Zr-фосфатных катализаторах

Фосфаты алюминия (AlP) и циркония (ZrP(0,5)-e-400) проявили себя как наиболее активные и селективные катализаторы превращения 2,3-бутандиола в МЭК (Таблицы 3, 5). В связи с этим, на этих катализаторах было изучено влияние температуры реакции и массовой скорости подачи сырья на основные показатели процесса: конверсию 2,3-бутандиола, селективность по МЭК и производительность катализатора. Температуру процесса варьировали в диапазоне 200-400°C. Для изучения температурной зависимости на AlP катализаторе была выбрана массовая скорость подачи 1,5 ч⁻¹, а на ZrP(0,5)-e-400 - 10 ч⁻¹, что обусловлено более высокой каталитической активностью последнего (Таблицы 3 и 5).

На Рисунке 12 представлены конверсия диола и селективности по МЭК, бутадиену и тяжелым побочным продуктам в зависимости от температуры проведения эксперимента на AlP и ZrP(0,5)-e-400. При температуре 200°C конверсия диола не превышала 25% на обоих катализаторах. Селективность по МЭК составляла всего 45-50 мас. %. Низкая селективность по кетону связана с образованием значительного количества диоксоланов в результате большого вклада процессов конденсации диола с альдегидом и кетоном при этой температуре. Селективность по тяжелым продуктам достигала 47 мас. % на AlP и 37 мас. % на ZrP(0,5)-e-400. Увеличение температуры реакции до 250-300°C позволяет достигнуть 100% конверсии, при этом селективность по МЭК увеличивается. Дальнейшее увеличение температуры сопровождается некоторым

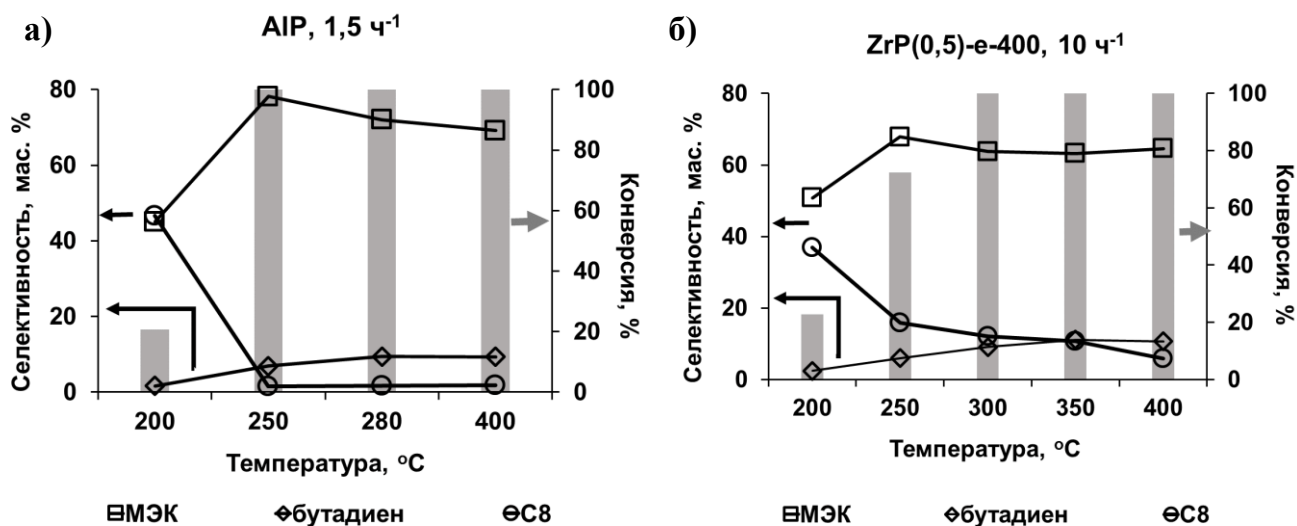


Рисунок 12. Влияние температуры реакции на показатели процесса на AIP при массовой скорости подачи 2,3-бутандиола=1,5 ч⁻¹(а) и на ZrP(0,5)-e-400 при 10 ч⁻¹ (б)

падением селективности по кетону и увеличением селективности по диену, что согласуется с термодинамическими данными. Максимум на кривой зависимости селективности по МЭК от температуры соответствует 78 мас. % в случае AIP и до 68 мас. % в случае ZrP(0,5)-e-400 при температуре 250°C.

Зависимость показателей процесса от массовой скорости подачи сырья приведена на Рисунке 13 для температуры 250°C. Увеличение скорости подачи приводит к

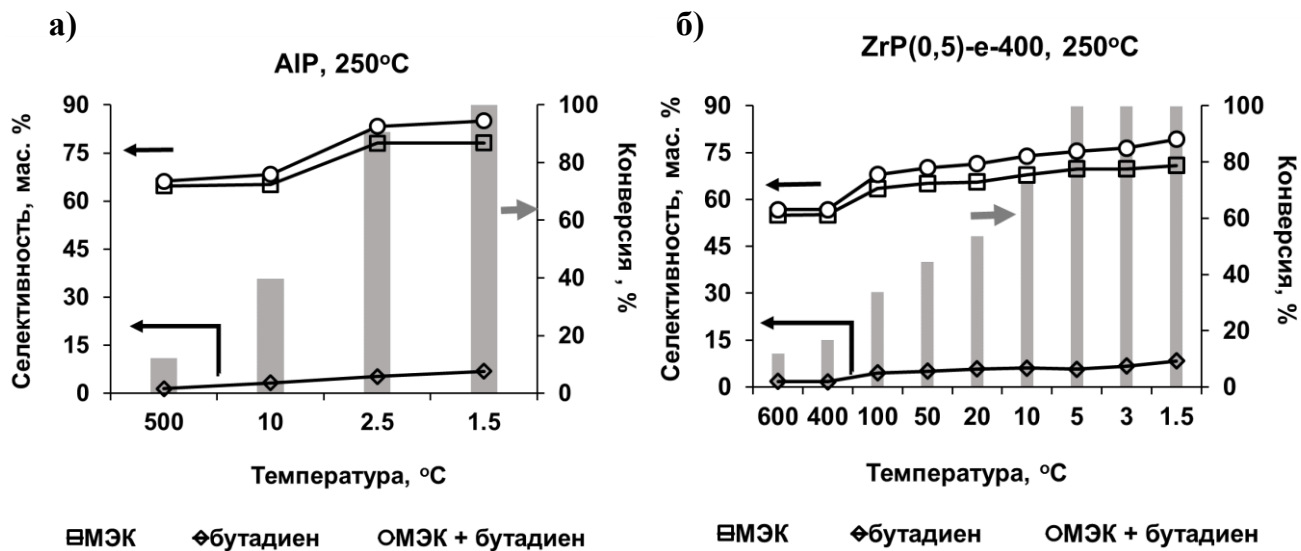


Рисунок 13. Влияние массовой скорости подачи 2,3-бутандиола на показатели процесса на AIP(а) и ZrP(0,5)-e-400 (б) при 250°C

закономерному падению конверсии диола. ZrP(0,5)-e-400 является более активным катализатором: 100% конверсия на нем достигается уже при 5 ч⁻¹. Для AlP для достижения тех же показателей необходимы более низкие массовые скорости подачи.

Селективность по МЭК и бутадиену несколько снижается при увеличении скорости подачи, что сопровождается ростом селективности по диоксоланам. Это обусловлено тем, что в условиях избытка непрореагировавшего сырья процессы конденсации первичных продуктов с диолом становятся более вероятными. Максимальная селективность по МЭК в случае AlP составляет 78 мас. % и достигается в интервале массовых скоростей 1,5-2,5 ч⁻¹. Для ZrP(0,5)-e-400 она составляет 70-71 мас. % и достигается в интервале массовых скоростей 1,5-5 ч⁻¹. Сумма селективностей по целевым продуктам (МЭК и бутадиен) достигает 76 мас. % на ZrP(0,5)-e-400 и 85 мас. % на AlP.

Замена проточного каталитического реактора на реактор периодического действия способствовала увеличению вклада тяжелых продуктов и снижению селективности по целевому продукту в связи с увеличением времени контакта сырья и продуктов с катализатором. Варьирование скорости газа-носителя в интервале 25-45 мл/ч и типа газа (азот/водород) не привело к заметным изменениям показателей процесса. Поэтому реакцию было рекомендовано проводить в проточном реакторе в токе азота.

В Таблице 6 приведены условия, рекомендованные для проведения процесса дегидратации 2,3-бутандиола на катализаторах AlP и ZrP(0,5)-e-400, и показатели

Таблица 6. Условия и показатели процесса дегидратации 2,3-бутандиола на ZrP(0,5)-e-400 и AlP

Условия	ZrP(0,5)-e-400	AlP
Массовая скорость подачи 2,3-бутандиола, ч ⁻¹	5	1,5
Температура, °С	250	
Газ-носитель	N ₂	
Тип реактора	проточный	
Показатели дегидратации 2,3-бутандиола		
Конверсия 2,3-бутандиола, %	100	100
Селективность по МЭК, мас. %	70	78
Селективность по сумме МЭК + бутадиен-1,3, мас. %	76	85
Производительность катализатора по МЭК, г/г*ч	3,0	1,0
Производительность катализатора по бутадиену-1,3, г/г*ч	0,2	0,1

процесса, достигнутые в этих условиях. Полученные результаты показывают, что катализатор на основе AlP является более селективным по МЭК и сумме целевых продуктов, тогда как ZrP(0,5)-e-400 проявляет намного более высокую активность:

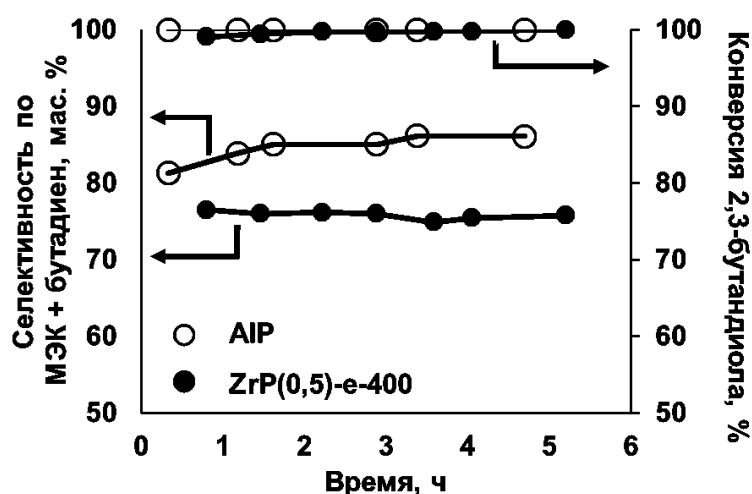


Рисунок 14. Временные кривые конверсии 2,3-бутандиола для Al- и Zr-фосфатов (250°C, массовая скорость подачи 2,3-БД=1,5 и 5 ч⁻¹)

производительность этого катализатора в 3 раза выше, чем в случае AlP.

Следует отметить, что оба катализатора стабильно работали в ходе всего эксперимента (Рисунок 14).

Сравнение каталитических свойств, предложенных в работе Al- и Zr-фосфатных катализаторов с известными в литературе Al- и Zr-содержащими оксидными и

цеолитными катализаторами, протестированными в одинаковых условиях, приведено в Таблице 7.

Таблица 7 Сравнение каталитических свойств AlP и ZrP(0,5)-e-400 с известными оксидными и цеолитными катализаторами при 250°C

	H-BEA (75)	deAl BEA	Al ₂ O ₃	AlP	Zr-BEA	ZrO ₂	ZrP(0,5)-e-400
Начальная скорость мкмоль/г*с	130	120	120	190	130	20	220
Конверсия 2,3-бутандиола, %	12,0	10,6	11,0	12,1	11,2	10,1	11,8
Селективность, мас. %							
МЭК	58,4	58,5	74,1	64,7	49,5	58,4	57,7
изобутаналь	16,0	20,1	15,5	21,8	9,3	20,6	24,8
3-бутен-2-ол	2,1	4,5	4,1	3,8	3,2	4,1	4,9
бутадиен-1,3	2,5	3,5	0,8	1,4	1,9	1,1	1,8
C ₈	21,0	13,4	5,5	8,3	36,1	15,8	10,8

Как видно из таблицы, фосфатные катализаторы являются более активными и селективными по сравнению с большинством известных катализаторов. Кроме того, для них характерна более стабильная работа во времени и высокая устойчивость к дезактивации (Рисунок 14).

6. Основные результаты и выводы

1. На основании кинетического анализа реакции дегидратации 2,3-бутандиола на фосфатных катализаторах установлена последовательность образования основных продуктов реакции; показано, что дегидратация 2,3-бутандиола проходит по трем основным направлениям:

- отщепление молекулы воды, сопровождающееся гидридным сдвигом и приводящее к образованию МЭК;
- отщепление молекулы воды с последующим метильным сдвигом, дающее изобутаналь;
- последовательное отщепление двух молекул воды, приводящее к образованию вначале 3-бутен-2-ола, а затем бутадиена-1,3;

установлено, что основным направлением реакции на фосфатных катализаторах является образование МЭК.

2. На основе термодинамических данных, полученных методами молекулярного моделирования, проведен расчет равновесного состава реакционной смеси, учитывающий все продукты дегидратации; показано, что в интервале температур 25-300°C наиболее термодинамически выгодным продуктом является МЭК, увеличение температуры способствует росту равновесной концентрации бутадиена.

3. По данным квантово-химического моделирования реакции дегидратации 2,3-бутандиола на фосфате циркония предложен механизм образования МЭК, изобутанала и 3-бутен-2-ола, включающий адсорбцию диола на льюисовском центре, взаимодействие с Р-ОН группой, отщепление молекулы воды с последующим гидридным сдвигом, метильным сдвигом или отщеплением протона.

4. Установлено, что фосфаты алюминия, бора, циркония, титана и ниобия являются эффективными катализаторами конверсии 2,3-бутандиола в МЭК; показано, что Al- и Zr-фосфатные системы превосходят известные цеолитные и оксидные каталитические системы этого процесса по активности и стабильности работы во времени.

5. Предложена методика синтеза фосфатных катализаторов, основанная на осаждении солей металлов фосфорной кислотой и последующей обработке этанолом; методика позволяет получить фосфаты металлов с развитой поверхностью (до 300 м²/г), большой

концентрацией кислотных центров (до 1550 мкмоль/г) и высокой производительностью в конверсии 2,3-бутандиола (до 5 г/г*ч).

6. Предложен новый способ синтеза МЭК и бутадиена, основанный на газофазной дегидратации 2,3-бутандиола в проточном реакторе в присутствии аморфных фосфатов алюминия или циркония при температуре 250°C и массовой скорости подачи 1,5-5 ч⁻¹; способ обеспечивает конверсию 2,3-бутандиола 100%, суммарную селективность по метилэтилкетону и бутадиену 76-85% и селективность по метилэтилкетону 70-78% при производительности катализатора 3,0-1,0 г/г*ч по МЭК и 0,2-0,1 г/г*ч по бутадиену.

Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:

- 1) Nikitina, M.A. Dehydration of 2,3-butanediol over zeolite catalysts / M.A. Nikitina, V. L. Sushkevich, I. I. Ivanova // Petroleum Chemistry. – 2016. –V.56 - №3. – P. 230-236.
- 2) Nikitina, M.A. Conversion of 2,3-Butanediol over Phosphate Catalysts / M.A. Nikitina, I.I. Ivanova // ChemCatChem. –2016. –V.8. – №7. – P. 1346–1353.
- 3) Иванова, И.И. Способ получения метилэтилкетона и бутадиена-1,3/ И.И. Иванова, М.А. Никитина // Патент РФ на изобретение № 2574060. – 2016 г.
- 4) Никитина М.А., Сушкевич В.Л., Иванова И.И. Дегидратация 2,3-бутандиола на цеолитных катализаторах // Сборник тезисов докладов 7-ой Всероссийской цеолитной конференции «Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы». – Россия, г. Звенигород – 16-18 июня 2015 г. – С. 169-170.
- 5) Никитина М.А., Иванова И.И. Цеолиты как катализаторы дегидратации 2,3-бутандиола // Тезисы докладов XXXIII Всероссийского симпозиума молодых ученых по химической кинетике. – Россия, Московская обл., панс. Березки. – 16-19 ноября 2015 г. – С. 75.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.х.н. Ивановой И.И. за постоянный интерес к работе, к.х.н. Пономаревой О.А., к.х.н. Смирнову А.В., к.х.н. Попову А.Г. и асп. Коцу П.А. за помощь в обсуждении результатов. Отдельная благодарность асп. Больщикову Б.Д. и к.ф.-м.н. Хреновой М.Г. за терпение и помощь в обсуждении результатов квантово-химической части работы. Особую признательность автор выражает Касьянову И.А., к.х.н. Родионовой Л.И. и к.х.н. Сушкевичу В.Л. за поддержку и внимание к работе.

Автор также выражает благодарность всему коллективу лаборатории кинетики и катализа химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова за постоянную поддержку при работе над диссертацией.

Диссертационная работа была выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда (проект №14-23-00094).