

УДК 54.473,547.316

ПОЛУЧЕНИЕ ИЗОБУТИЛЕНА ИЗ АЦЕТОНА НА МИКРО-МЕЗОПОРИСТЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

© 2016 г. О. А. Пономарева^{1,2}, А. А. Мальцева¹, А. А. Маерле¹, Л. И. Родионова¹, В. С. Павлов²,
И. В. Добрякова¹, М. В. Белова¹, И. И. Иванова^{1,2}

¹Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова

²Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

E-mail: oaronomareva@phys.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 16.11.2015 г.

Получение изобутилена из ацетона исследовано на микро-мезопористых катализаторах с различным содержанием мезопор, полученных гидротермальной рекристаллизацией цеолита морденита, модифицированного ацетатом цезия методом пропитки по влагоемкости. Показано, что при модифицировании цезий встраивается в катионные позиции, при этом уменьшается количество бренстедовских кислотных центров в образцах. Установлено, что увеличение доли мезопор в катализаторе приводит к возрастанию начальных скоростей превращения ацетона и образования изобутилена за счет снятия диффузионных ограничений. Показано, что для селективного получения изобутилена из ацетона предпочтительны бренстедовские кислотные центры. Микро-мезопористые материалы работают более стабильно по сравнению с микропористыми.

Ключевые слова: ацетон, изобутилен, микро-мезопористые катализаторы, цезий, морденит.

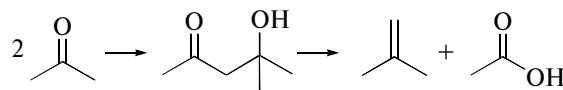
DOI: 10.7868/S0028242116030072

Изобутилен – ценный продукт промышленного назначения, он является сырьем для многотоннажных процессов производства изопрена, метилметакрилата, метил-трет-бутилового эфира, синтетических каучуков. В настоящее время изобутилен в основном получают выделением из бутан-бутеновой фракции, образующейся в процессе переработки нефти, а также из природного газа и дегидратацией изобутанола. Однако следует понимать, что энергетические ресурсы постепенно истощаются, тогда как спрос на изобутилен превышает предложение, потребность в его производстве постоянно увеличивается, поэтому необходим поиск альтернативных способов его получения. Одним из возможных решений этой проблемы может стать синтез его из ацетона, который в свою очередь в больших количествах образуется в качестве побочного продукта в таких крупных промышленных процессах, как производство фенола и биобутанола. Кроме того, ацетон может быть получен при переработке непищевых биомасс или ферментативным расщеплением осадков сточных вод [1].

Ранее превращения ацетона в изобутилен исследовали на оксидных катализаторах, нанесенных на силикагель (WO_3/SiO_2 [2], $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ [3]), смешанных оксидах $\text{Zn}_x\text{Zr}_y\text{O}_z$ [4], на молекулярном сите SAPO-34 [5], на цеолитах BEA [6, 7–9], MFI [1, 10–13], X, Y [14], на мезопористом материа-

ле MCM-41 [15]. Как правило, эксперименты проводили при высоких температурах (300–500°C) и атмосферном давлении. Превращение ацетона сопровождается быстрой дезактивацией катализаторов, модифицирование щелочными металлами способствует повышению стабильности их работы. В работе [7] было установлено, что наиболее эффективными модификаторами являются цезий и рубидий.

Конверсия ацетона осуществляется через альдольную конденсацию с образованием диацетонового спирта, который далее разлагается с образованием изобутилена и уксусной кислоты:



Образующийся изобутилен может претерпевать дальнейшие превращения, в результате чего образуются алифатические и ароматические углеводороды, а также продукты уплотнения. Дегидратация диацетонового спирта приводит к образованию мезитилоксида [16].

Перспективными гетерогенными катализаторами превращения органических молекул являются микро-мезопористые молекулярные сита, сочетающие высокую кислотность и уникальную молекулярную стереоселективность цеолитов с

транспортными характеристиками мезопористых материалов.

Среди различных методов синтеза микро-мезопористых материалов наиболее простым, воспроизводимым методом, позволяющим регулировать содержание и размер мезопор в материале, является рекристаллизация. На данный момент известно, что с помощью этой довольно простой процедуры, применимой к цеолитам любого структурного типа, можно получить микро-мезопористые структуры с различным отношением микро- и мезопор [17]. Процедура рекристаллизации включает в себя частичное растворение цеолита в щелочном растворе, содержащем структурообразующий агент, в качестве которого могут быть использованы различные ПАВ.

Предполагается, что на стадии растворения происходит частичное разрушение структуры цеолита и удаление цеолитных фрагментов, на месте которых образуются мезопоры. Следующая стадия включает в себя повторную сборку диспергированных частиц в мезопористую фазу, которая в зависимости от степени растворения исходного цеолита может просто покрывать его поверхность (RZEO-1), формировать микро-мезопористые композиты (RZEO-2) или создавать мезопористый материал, в стенки которого включены малые фрагменты цеолитных частиц (RZEO-3) [17].

В настоящей работе впервые изучена конверсия ацетона в изобутилен на микро-мезопористых катализаторах с различным содержанием мезопор, полученных рекристаллизацией морденита, исследовано влияние пористых характеристик катализатора, модифицирования цезием на его физико-химические и каталитические свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного цеолита использовали морденит (MOR) с отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 97$ производства фирмы Zeolyst (товарный номер CBV 90A). Мезопористый алюмосиликат MCM-41 с $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$ получали гидротермальным синтезом при температуре 140°C в течение 24 ч из алюмосиликатного геля с использованием бромида цетилтриметиламмония в качестве темплата. После кристаллизации полученный мезопористый материал промывали водой, сушили при 100°C и прокаливали при 550°C в токе воздуха 24 ч для удаления органического темплата.

Рекристаллизацию MOR проводили путем частичного растворения цеолита в растворе щелочи с последующей гидротермальной обработкой в присутствии бромида цетилтриметиламмония по методике, описанной в [18]. Степень рекристаллизации варьировали путем изменения концентрации щелочи. Для получения материалов с различным содержанием микро- и мезопор RM-1, RM-2 и RM-

3 использовали соотношения щелочи и цеолита 3, 5 и 10 ммоль(NaOH)/г(MOR) соответственно. Приготовленные образцы отмывали от темплата и прокаливали на воздухе при 550°C в течение 24 ч. Синтезированные MCM-41 и микро-мезопористые алюмосиликаты подвергали трехкратному ионному обмену с нитратом аммония с последующим прокаливанием в токе воздуха при температуре 550°C в течение 6 ч для получения H-форм. Модифицирование катализаторов цезием проводили методом пропитки по влагоемкости из ацетата цезия из расчета нанесения 3 мас. % металла.

Химический состав синтезированных материалов определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа на приборе Thermo Scientific ARL Perform'X с родиевой трубкой 3.5 кВт. Рентгеновские дифрактограммы регистрировали на дифрактометре D2 PHASER фирмы BRUKER (излучение $\text{CuK}\alpha$) в области углов $5^\circ < 2\theta < 50^\circ$. Съемку дифрактограмм малоуглового рентгеновского рассеяния проводили в области углов $1.5^\circ < 2\theta < 5^\circ$. Обработку дифрактограмм проводили с использованием программного пакета diffrac. EVA от BRUKER. Идентификацию фаз проводили по базе ICDD PDF2.

Электронно-микроскопические изображения образцов получали на просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM 2010 с использованием электронного пучка 200 кэВ.

Изотермы низкотемпературной адсорбции азота получали на автоматическом порометре ASAP2000 (Micromeritics, США). Объем микропор определяли с использованием метода t-plot. Объем пор, включающий адсорбцию в микропорах, мезопорах и на внешней поверхности, рассчитывали по количеству сорбированного азота при относительном давлении $p/p_0 = 0.95$.

Кислотные свойства образцов изучали методом термопрограммированной десорбции аммиака (ТПД NH_3) на универсальном сорбционном газовом анализаторе УСГА-101. Навеску образца помещали в кварцевый реактор, нагревали в токе гелия до температуры 550°C со скоростью нагрева $10^\circ/\text{мин}$ и прокаливали при этой температуре в течение 1 ч в токе гелия, после чего охлаждали до 60°C . Насыщение аммиаком проводили 15 мин в токе осушенной смеси NH_3/N_2 (1 : 1). Удаление физического адсорбированного аммиака осуществляли при 100°C в токе сухого гелия в течение 1 ч. После этого образец охлаждали в токе осушенного гелия (скорость подачи 30 мл/мин) до 60°C и проводили линейный подъем температуры в реакторе со скоростью $8^\circ/\text{мин}$ до 800°C . Изменение теплопроводности потока регистрировали катарометром.

ИК-спектры были получены на Vector 22 (Bruker), оснащенный DTGS детектором с оптическим

Таблица 1. Физико-химические свойства катализаторов

Название образца	$V_{\text{общ}}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{мик}}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{мик}}/V_{\text{общ}}$	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Содержание металла, мас. %	$a_0(\text{NH}_3), \text{мкмоль}/\text{г}$	$a_0(\text{NH}_3)/\text{мкмоль Al}$
MOR	0.24	0.16	0.66	97	—	436	1.3
Cs/MOR	0.25	0.17	0.68	98	3.0	182	0.5
RM-1	0.34	0.13	0.38	92	—	376	1.3
Cs/RM-1	0.33	0.30	0.39	92	3.0	119	0.4
RM-2	0.45	0.09	0.20	94	—	319	0.9
Cs/RM-2	0.45	0.06	0.13	94	3.0	132	0.3
RM-3	0.80	0.03	0.04	96	—	276	0.8
Cs/RM-3	0.67	0	0	96	3.0	63	0.2
MCM-41	0.84	0	0	100	—	267	0.8
Cs/MCM-41	0.86	0	0	100	3.0	342	1.0

разрешением 4 см^{-1} в диапазоне $4000\text{--}400 \text{ см}^{-1}$. Катализаторы активировали в ИК-ячейке при 400°C в течение 2 ч и давлении 10^{-5} Торр. Адсорбцию пиридина (Py) проводили при 200°C в течение 30 мин с последующим вакуумированием при 200°C в течение 15 мин. Обработку полученных ИК-спектров осуществляли с помощью программного пакета OMNIC ESP версии 6.0.

Конверсию ацетона в изобутилен исследовали в проточном реакторе при атмосферном давлении при разбавлении реакционной смеси азотом (20 мл/мин) при температуре 500°C , скорости подачи сырья от 2 до 72 г/г ч. Хроматографический анализ жидких и газообразных продуктов реакции проводили на ГЖХ-хроматографе Кристалл 2000М фирмы “Хроматэк Аналитик”, с ПИД на капиллярной колонке с нанесенной фазой “SE-30” и использованием азота как газа-носителя. Для определения количества CO_2 и разделения легких углеводородов состава $\text{C}_1\text{--}\text{C}_2$ газообразные пробы анализировали также на хроматографе Кристалл 2000М, оснащенный детектором по теплопроводности и набивной колонкой с фазой “Porapak-Q”, с использованием водорода в качестве газа-носителя. Идентификацию продуктов проводили с использованием индивидуальных органических веществ, а также на хроматомасс-спектрометре Thermo Trace GC Ultra (хроматограф), Thermo DSQ II (масс-спектрометр) с использованием кварцевой капиллярной колонки длиной 50 м с неполярной жидкой фазой “Ultra 1”.

Каталитические свойства образцов характеризовали по начальной скорости реакции, конверсии ацетона, селективности образования продуктов. Начальную скорость реакции определяли дифференцированием начальных участков кинетических кривых, представляющих собой зависимость конверсии реагента от условного времени контакта.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Физико-химические свойства катализаторов. Конверсию ацетона в изобутилен исследовали на цезий-содержащих микро-мезопористых катализаторах, приготовленных рекристаллизацией морденита, которые характеризовались разным вкладом микро- и мезопор. Физико-химические свойства полученных образцов приведены в табл. 1.

Данные РФА, малоуглового рентгеновского рассеяния, низкотемпературной адсорбции азота и просвечивающей электронной микроскопии полученных образцов RM-1, RM-2 и RM-3 аналогичны представленным в обзоре [17] (в данной работе не приводятся) и свидетельствуют о том, что материалы, полученные рекристаллизацией исходного цеолита морденита, представляют собой: RM-1 – мезопористые цеолитные кристаллы, частично покрытые мезопористым слоем; RM-2 – микро-мезопористый нанокompозит цеолит/MCM-41; RM-3 – мезопористый материал, в стенке которого включены цеолитные фрагменты.

Модифицирование цезием не приводит к изменению морфологии и пористых характеристик образцов (табл. 1).

Спектры кислотности для MOR, MCM-41 и микро-мезопористых образцов приведены на рис. 1. Морденит характеризуется кривой с двумя максимумами в области 170 и 460°C . Низкотемпературный максимум соответствует слабым кислотным центрам и физически адсорбированным молекулам аммиака, а высокотемпературный – сильным кислотным центрам. Для мезопористого материала MCM-41 характерно наличие одного пика на кривой при 290°C , что соответствует кислотным центрам средней силы. Увеличение степени рекристаллизации приводит к снижению общего количества кислотных центров и уменьшению их силы, о чем свидетельствует смещение максимума высокотемпературного пика в область

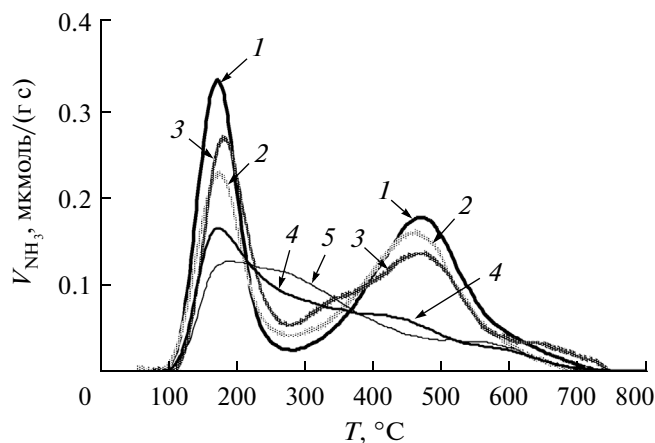


Рис. 1. Кривые ТПД NH_3 для MOR (1), RM-1 (2), RM-2 (3), RM-3 (4) и MCM-41 (5).

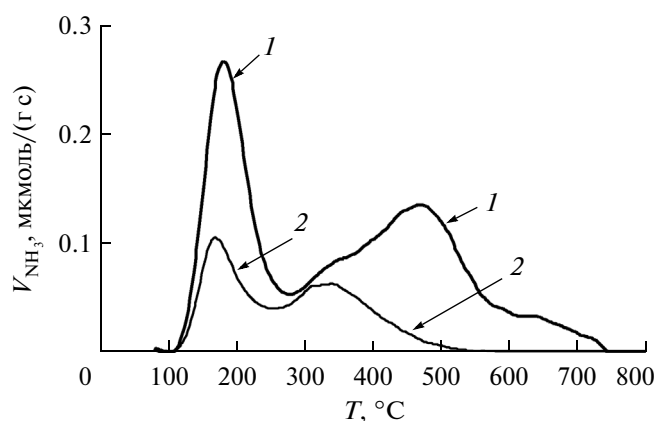


Рис. 2. Кривые ТПД NH_3 для RM-2 (1) и Cs/RM-2 (2).

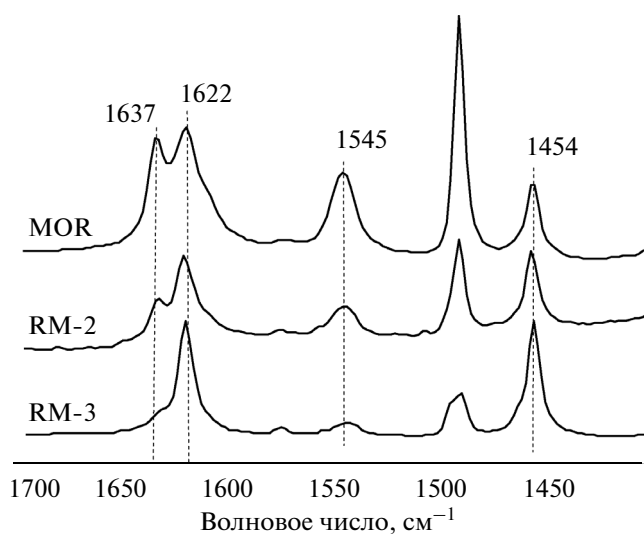


Рис. 3. ИК-спектры пиридина, адсорбированного при 200°C на мордените и микро-мезопористых образцах RM-2 и RM-3.

более низких температур. Различия в количестве кислотных центров микро-мезопористых материалов при одинаковом отношении $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ можно объяснить тем, что в процессе формирования мезопористой фазы часть алюминия встраивается в стенки материала и становится недоступной для молекул аммиака.

Это предположение подтверждается тем, что рассчитанное отношение количества десорбированного с образцов аммиака к количеству алюминия в них уменьшается при переходе от морденита к MCM-41 (табл. 1).

Кривые ТПД NH_3 , полученные для исходного и модифицированного цезием RM-2, изображены на рис. 2. Аналогичный вид имеют спектры для образцов RM-1 и RM-3. Видно, что введение цезия ведет к заметному уменьшению количества кислотных центров.

Природу кислотных центров определяли с помощью ИК-спектров адсорбированного пиридина (Py), которые указывают на наличие бренстедовских (1545 , 1637 cm^{-1}) и льюисовских (1454 , 1622 cm^{-1}) кислотных центров в исходном мордените и рекристаллизованных образцах (рис. 3). Спектр пиридина, адсорбированного на образце RM-1 не отличался от аналогичного спектра, полученного для исходного морденита (на рис. 3 не представлен). С увеличением степени рекристаллизации общее количество кислотных центров уменьшается, при этом возрастает доля кислотных центров Льюиса. Вероятно, наличие льюисовских кислотных центров в данном случае обусловлено частичным разрывом связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$.

ИК-спектры адсорбированного при 200°C пиридина, полученные на микро-мезопористом образце RM-2, модифицированном цезием, приведены на рис. 4. Видно, что при введении цезия заметно уменьшаются пики при 1545 и 1637 cm^{-1} , которые относятся к Py, адсорбированному на кислотных центрах Бренстеда, при этом интенсивность полосы 1455 cm^{-1} , которая соответствует кислотным центрам Льюиса, изменяется незначительно. Вероятно, во время пропитки ацетатом цезия происходит ионный обмен, и цезий встраивается в катионообменные позиции, что согласуется с данными ТПД NH_3 .

Каталитические свойства. Каталитические свойства микро-мезопористых катализаторов изучали в конверсии ацетона. Результаты представлены на рис. 5–6 и в табл. 2. Каталитическое превращение ацетона ведет к образованию широкого набора продуктов: мезитилоксида, уксусной кислоты, метана, CO_2 , легких углеводородов состава C_2-C_4 , алифатических углеводородов состава C_5-C_7 , ароматических углеводородов состава C_6-C_{10} .

Сравнение каталитических свойств модифицированных цезием MOR, MCM-41 и микро-ме-

зопористых катализаторов проводили по начальным скоростям превращения ацетона и образования целевого продукта изобутилена (рис. 5). При переходе от Cs/MOR к Cs/MCM-41 увеличивается активность катализаторов. Поскольку в этом ряду наблюдается снижение общего числа и силы кислотных центров, то рост начальной скорости превращения ацетона, вероятно, обусловлен пористыми характеристиками материала. Действительно, с возрастанием степени рекристаллизации увеличивается объем пор, что облегчает диффузию молекул и делает активные центры катализатора более доступными. Увеличение начальной скорости образования изобутилена при переходе от Cs/MOR к Cs/MCM-41 свидетельствует о том, что, вероятно, его образование возможно как на кислотных центрах Бренстеда, так и на кислотных центрах Льюиса, поскольку с увеличением степени рекристаллизации в образцах наблюдается заметное снижение бренстедовских центров и увеличение льюисовских.

Сравнение показателей каталитической активности Cs-содержащих микро-мезопористых катализаторов при 500°C и скорости подачи ацетона 2 г/г ч представлено в табл. 2. Увеличение степени рекристаллизации образцов приводит к росту конверсии ацетона, что согласуется с данными по начальным скоростям конверсии ацетона. При этом с увеличением доли мезопор в образцах селективности образования изобутилена, целевого продукта реакции, уксусной кислоты и метана уменьшаются, селективность по CO₂ меняется незначительно, по ароматическим углеводородам и углеводородам состава C₂–C₄ – увеличивается. Уменьшение селективности образования изобутилена с увеличением степени рекристаллизации образцов может быть связано либо с тем, что бренстедовские кислотные центры, которые в большей степени присутствуют в мордените и слабо рекристаллизованном RM-1, более предпочтительны для образования изобутилена, чем льюисовские, либо с тем, что при большом времени контакта в широких порах микро-мезопористых алюмосиликатов RM-3 и MCM-41 более предпочтительным направлением превращения ацетона является конденсация трех и более молекул ацетона, которые затем путем дегидроконденсации могут превращаться в ароматические молекулы. Кроме того, увеличение селективности по углеводородам C₃–C₅ в ряду Cs/MOR–Cs/MCM-41 позволяет предположить, что образующийся изобутилен димеризуется с дальнейшим разложением до пропилена и пентена.

Наибольшую эффективность в получении изобутилена из ацетона показал Cs/RM-3, выход изобутилена на котором составил 31.5 мас. %.

Сравнение стабильности работы Cs-содержащих катализаторов представлено на рис. 6. Следует

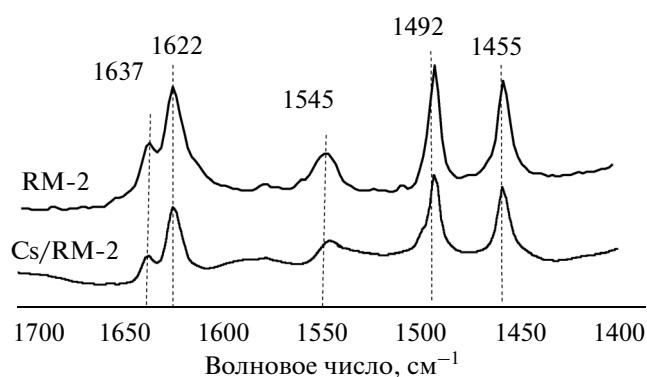


Рис. 4. ИК-спектры пиридина, адсорбированного при 200°C на RM-2 и Cs/RM-2.

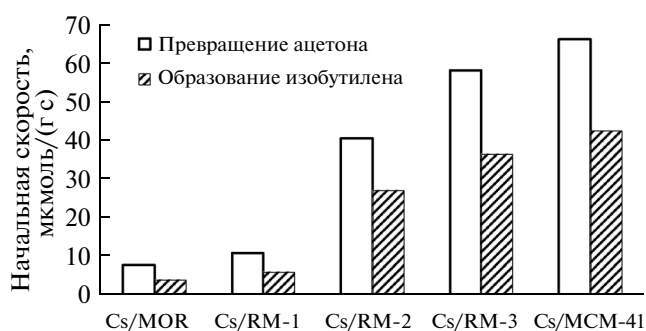


Рис. 5. Начальная скорость превращения ацетона и образования изобутилена на исходных MOR-97, MCM-41 и микро-мезопористых материалах, модифицированных цезием.

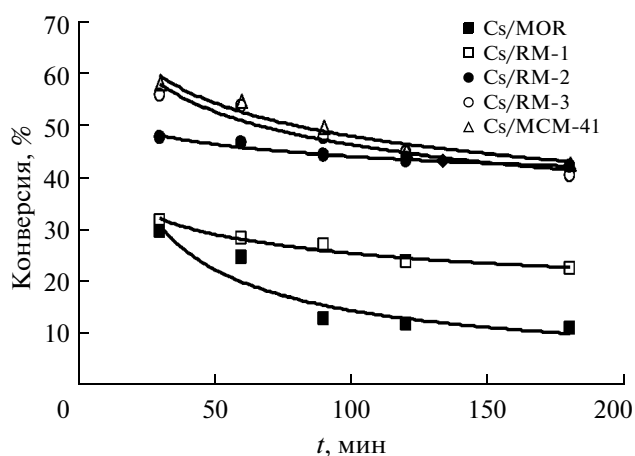


Рис. 6. Зависимость конверсии ацетона от времени для MOR, MCM-41 и рекристаллизованных образцов, модифицированных цезием, 500°C, 2 г/г ч.

отметить, что все катализаторы дезактивировались во времени, при этом селективность по изобутилену с течением времени практически не менялась. Микро-мезопористые материалы работают более ста-

Таблица 2. Конверсия ацетона и селективность образования продуктов реакции превращения ацетона на катализаторах MOR, MCM-41 и микро-мезопористых алюмосиликатах, модифицированных цезием, 500°C, 2 г/г ч

Катализатор	Cs/MOR	Cs/RM-1	Cs/RM-2	Cs/RM-3	Cs/MCM-41
Конверсия, %	35.5	34.4	44.7	56.2	58.4
селективность, мас. %					
Изобутилен	63.9	63.9	54.1	55.1	40.6
Метан	2.2	1.2	1.3	1.2	1.5
Этилен	0.2	0.1	0.1	0.1	0.4
Этан	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1
CO ₂	26.7	25.0	28.2	33.5	29.7
Пропилен	2.6	2.1	3.4	3.4	7.1
C ₄	1.8	1.9	4.8	2.2	8.2
C ₅ –C ₇	1.2	1.8	2.0	1.8	3.1
Ароматические УВ	1.2	4.7	5.8	2.7	9.2
Уксусная кислота	0.2	0.4	0.0	0.0	0.0
Выход изобутилена, мас. %	22.7	22.0	24.2	31.5	23.7

бильно по сравнению с морденитом. Причиной значительной дезактивации цеолитного катализатора может являться как наличие сильных кислотных центров Бренстеда, которые активно ведут процессы коксообразования, так и малый размер пор, которые блокируются продуктами уплотнения.

Таким образом, рекристаллизация приводит к созданию транспортных пор и повышению доступности активных центров, что способствует повышению активности таких катализаторов в конверсии ацетона в изобутилен. Микро-мезопористые материалы работают более стабильно по сравнению с морденитом.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 14-23-00094).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tago T., Konno H., Sakamoto M., Nakasaka Y., Masuda T. // *Applied Catalysis A: General*. 2011. V. 403. P. 183.
2. Шуйкин А.Н., Либеров Л.Г., Фридман Р.А., Смирнова Р.М., Башкиров А.Н. // *Нефтехимия*. 1977. Т. 17. № 5. С. 715.
3. Demorest M., Mooberry D., Danforth J.D. // *Ind. Eng. Chem*. 1951. V. 43. P. 2569.
4. Crisci A.J., Dou H., Prasomsri T., Roman-Leshkov Y. // *ACS Catal*. 2014. V. 4. P. 4196.
5. Hirota Y., Nakano Y., Watanabe K., Uchida Y., Miyamoto M., Egashira Y., Nishiyama N. // *Catal. Lett*. 2012. V. 142. P. 464.
6. Hutchings G.J., Johnston P., Lee D.F., Warwick A., Williams C.D., Wilkinson M. // *J. of catalysis*. 1994. V. 147. P. 177.
7. Tago T., Konno H., Ikeda S., Yamazaki S., Ninomiya W., Nakasaka Y., Masuda T. // *Catalysis Today*. 2011. V. 164. P. 158.
8. Hutchings G.J., Johnston P., Lee D.F., Williams C.D. // *Catalysis Letters*. 1993. V. 21. P. 49.
9. Cruz-Cabeza A.J., Esquivel D., Jimenez-Sanchidrian C., Romero-Salguero F.J. // *Materials*. 2012. V. 5. P. 121.
10. Kubelkova L., Novakova J. // *Zeolites*. 1991. V. 11. P. 822.
11. Kikhtyanina O., Kelbichová V., Vitvarová D., Kubub M., Kubicka D. // *Catalysis Today*. 2014. V. 227. P. 154.
12. Chang C.D., Silvestri A.J. // *J. of Catalysis*. 1977. V. 47. P. 249.
13. Slamet S., Nasikin M. // *International J. of Engineering and Technology*. 2011. V. 11. № 2. P. 72.
14. Veloso C., Monteiro J., Sousa-Aguiar E. // *Zeolites and Related Microporous Materials*. 1994. V. 84. P. 1913.
15. Kossilick H., Lischke G., Parlitz B., Storek W., Fricke R. // *Applied Catalysis A: General*. 1999. V. 184. P. 49.
16. Salvapati G.S., Ramanamurty K.V., Janardano M. // *J. of Molecular Catalysis*. 1989. V. 54. P. 9.
17. Ivanova I.I., Knyazeva E.E. // *Chem. Soc. Rev*. 2013. V. 42. P. 3671.
18. Ordonsky V.V., Ivanova I.I., Knyazeva E.E., Yuschenko V.V., Zaikovskii V.I. // *J. Catal*. 2012. V. 295. P. 207.