

УДК 544.478.1

Влияние лантана в составе оксидных композиций Zn-La(-Zr)-Si на их активность в процессе превращения этанола в 1,3-бутадиен

О. В. Ларина, П. И. Кириенко, С. А. Соловьев

Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины
просп. Науки, 31, Киев 03028, Украина. E-mail: olga.larina@ukr.net

Показано, что введение лантана в состав оксидных композиций Zn(-Zr)-Si существенно увеличивает их активность в процессе превращения этанола в 1,3-бутадиен. Данный эффект объясняется формированием дополнительных основных центров на поверхности катализатора.

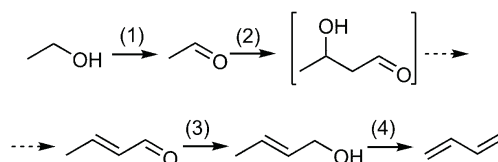
Ключевые слова: этанол, 1,3-бутадиен, оксид лантана.

Биоэтанол рассматривается как перспективное возобновляемое сырье для промышленного получения моторных топлив и ценных химических продуктов [1]. Одним из них является 1,3-бутадиен (БД), который широко используется в производстве полимерных материалов различного назначения. Впервые процесс превращения этанола в БД на одном катализаторе был реализован С. В. Лебедевым [2] и являлся основным промышленным способом производства бутадиена [3]. Разработка более экономически выгодной технологии получения БД из нефтехимического сырья привела к практически полному прекращению научных исследований в данной области. В недавних работах показано, что синтез БД из этанола может быть конкурентоспособным и экономически приемлемым с учетом растущих требований экологического законодательства, что послужило толчком к возобновлению интереса к данной технологии [4, 5].

Основным направлением исследований в этой области является увеличение селективности и производительности катализаторов превращения этанола в 1,3-бутадиен [3, 6—8]. Композиции на основе MgO-SiO₂ и ZrO₂-SiO₂, допированные d-металлами, рассматриваются как наиболее перспективные для разработки промышленных контактов данного процесса [8—13]. Однако анализ научных публикаций показывает, что высокоселективные катализаторы (селективность выше 60 %) характеризуются небольшой производительностью по БД, величина которой не превышает 0,2 г_{БД}·г_{кат}⁻¹·ч⁻¹ [6, 7, 11, 13]. В присутствии катализаторов, обеспечивающих более высокие показатели производительности, селективность

по БД ниже 60 % [7, 8, 10, 14, 15]. Таким образом, поиск катализатора синтеза БД, сочетающего высокие показатели производительности и селективности, является актуальной научной задачей.

Катализатор конверсии этанола в БД должен сочетать окислительно-восстановительные и кислотно-основные свойства, поскольку включает последовательные стадии дегидрирования (1), альдольной конденсации (2), восстановления по Меервейну — Понндорфу — Верлею (МПВ) (3) и дегидратации (4) [3]:



Оксид лантана является активной составляющей ряда катализаторов реакций дегидрирования [16], альдольной конденсации [17] и восстановления по МПВ [18], поэтому может рассматриваться в качестве перспективного компонента каталитических композиций процесса получения БД по методу Лебедева. Цель настоящей работы заключается в исследовании влияния оксида лантана в составе оксидных композиций Zn-La(-Zr)-Si на их каталитические свойства в процессе превращения этанола в 1,3-бутадиен.

Экспериментальная часть

Для приготовления катализаторов использовали промышленный силикагель марки КСКГ, обработан-

ный разбавленной азотной кислотой, промытый бидистиллятом, прокаленный при 500 °С ($S = 283 \text{ м}^2/\text{г}$). Лантансодержащие образцы (7—12 % мас. в пересчете на La_2O_3) получали путем пропитки носителя по влагоемкости водными растворами нитрата лантана ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, «х. ч.») расчетной концентрации. Введение цинка в состав катализаторов (2—4 % мас. в пересчете на ZnO) осуществляли пропиткой по влагоемкости лантансодержащих образцов водными растворами ацетата цинка ($\text{Zn}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$, «х. ч.»). Цирконийсодержащие образцы (0,5—1 % мас. в пересчете на ZrO_2) получали методом влажного смешивания (фракции <0,1 мм) трехкомпонентной оксидной композиции Zn-La-Si с оксинитратом циркония ($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, «ч. д. а.»). Полученные образцы высушивали при 120 °С (2 ч) и прокаливали при 500 °С (3 ч). Приготовлены композиции следующего состава:

| Состав катализатора | Обозначение |
|--|---------------|
| 7 % La_2O_3 - SiO_2 | La-Si |
| 2 % ZnO -7 % La_2O_3 - SiO_2 | Zn-La-Si-1 |
| 4 % ZnO -7 % La_2O_3 - SiO_2 | Zn-La-Si-2 |
| 4 % ZnO -12 % La_2O_3 - SiO_2 | Zn-La-Si-3 |
| 2 % ZnO -7 % La_2O_3 -0,5 % ZrO_2 - SiO_2 | Zn-La-Zr-Si-1 |
| 2 % ZnO -7 % La_2O_3 -1 % ZrO_2 - SiO_2 | Zn-La-Zr-Si-2 |
| 1 % ZrO_2 -7 % La_2O_3 - SiO_2 | La-Zr-Si |

Наличие кислотных и основных центров на поверхности катализаторов определяли методом ИК-спектроскопии с использованием молекул-зондов: пиррола, который может взаимодействовать как с кислотными центрами Льюиса, так и основными центрами поверхности, и пиридина, который характеризуется ярко выраженными основными свойствами. Перед адсорбцией молекул-зондов образцы (таблетки плотностью 15 мг/см²) подвергали предварительной термической обработке в течение 1 ч при 400 °С в вакууме (10^{-3} мм рт. ст.). Пиридин сорбировали на протяжении 15 мин при 150 °С, пиррол — при 50 °С, после чего остаточный и физически адсорбированный пиридин или пиррол удаляли вакуумированием (0,5 ч). ИК-спектры регистрировали при комнатной температуре после десорбции пиридина при 150 и 250 °С, пиррола — при 80 °С («Spectrum One» «Perkin Elmer»).

Каталитические эксперименты проводили в проточном кварцевом реакторе при температурах 325—400 °С (навеска образца 0,5 г). Этиловый спирт в реактор подавали путем пропускания аргона через термостатированный (41 °С) барботер с 96 %-ным

спиртом для получения определенной концентрации паров этанола (18 %) и достижения массовой скорости подачи реагента $\text{WHSV} = 1\text{—}2 \text{ г}_{\text{этанол}} \cdot \text{г}_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$. Анализ исходных веществ и продуктов реакции осуществляли хроматографическим методом.

Каталитическую активность оценивали по степени превращения этанола (X , %):

$$X = \frac{n_{\text{EtOH}}^0 - n_{\text{EtOH}}}{n_{\text{EtOH}}^0} \cdot 100,$$

где n_{EtOH}^0 — количество молей этанола, поданного в реактор; n_{EtOH} — количество молей этанола в потоке на выходе из реактора.

$$n = CF,$$

где C — мольная концентрация компонента в потоке, моль/л; F — скорость потока, л/ч.

Селективность по идентифицированным углеродсодержащим продуктам (S , % C_1) и выход БД ($Y_{\text{БД}}$, %) рассчитывали по формулам:

$$S_i = \frac{n_i}{2(n_{\text{EtOH}}^0 - n_{\text{EtOH}})} \cdot 100,$$

$$Y_{\text{БД}} = XS_{\text{БД}}/100,$$

где n_i — количество молей углеродсодержащего продукта i (в пересчете на C_1) в потоке после реактора; коэффициент 2 учитывает присутствие двух атомов углерода в молекуле этанола.

Производительность катализатора ($P_{\text{БД}}$, $\text{г}_{\text{БД}} \cdot \text{г}_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$) рассчитывали по формуле:

$$P_{\text{БД}} = Y_{\text{БД}} \cdot \text{WHSV} \cdot 0,587/100,$$

где $Y_{\text{БД}}$ — выход бутадиена, %; 0,587 — коэффициент, учитывающий 100 %-ный массовый выход БД.

Результаты и обсуждение

В табл. 1 приведены данные о каталитических свойствах оксидных композиций в процессе превращения этанола. Основными продуктами реакции являются БД, АА, этилен, а также диэтиловый эфир (ДЭЭ) и крононовый альдегид.

В присутствии катализатора La-Si конверсия этанола протекает с образованием БД (выход 5,4 %), что свидетельствует о наличии на поверхности образца необходимых активных центров для получения целевого продукта. Однако селективность этого катализатора по продуктам дегидратации этанола — этилену и ДЭЭ — высока и достигает 52,1 %.

Таблица 1

Показатели процесса превращения этанола в 1,3-бутадиен в присутствии лантаносодержащих оксидных композиций ($T = 375\text{ }^{\circ}\text{C}$, $W = 1\text{ г}_{\text{этанол}} \cdot \text{г}_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$)

| Катализатор | Конверсия этанола, % | Селективность по продуктам, % | | | | | | Выход БД, % | Производительность, $\text{г}_{\text{БД}} \cdot \text{г}_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ |
|---------------|----------------------|-------------------------------|------|--------|------|---------------------|--------|-------------|---|
| | | БД | АА | Этилен | ДЭЭ | Кротоновый альдегид | Другие | | |
| La-Si | 23,3 | 23,1 | 18,8 | 28,0 | 24,1 | 0,3 | 5,7 | 5,4 | 0,03 |
| Zn-La-Si-1 | 30,1 | 44,1 | 28,5 | 6,6 | 0,2 | 3,3 | 17,3 | 13,3 | 0,08 |
| Zn-La-Si-2 | 35,5 | 43,7 | 30,0 | 7,9 | 0,4 | 2,8 | 15,2 | 15,5 | 0,09 |
| Zn-La-Si-3 | 39,7 | 42,7 | 27,1 | 7,8 | 0,3 | 3,4 | 18,7 | 17,0 | 0,10 |
| Zn-La-Zr-Si-1 | 50,1 | 53,0 | 21,3 | 9,4 | 0,6 | 1,5 | 14,2 | 26,5 | 0,16 |
| Zn-La-Zr-Si-2 | 80,0 | 65,7 | 4,3 | 12,5 | 1,0 | 0,2 | 16,3 | 52,5 | 0,31 |
| La-Zr-Si | 29,0 | 58,3 | 12,7 | 16,5 | 2,0 | 0,2 | 10,3 | 16,9 | 0,10 |

Таблица 2

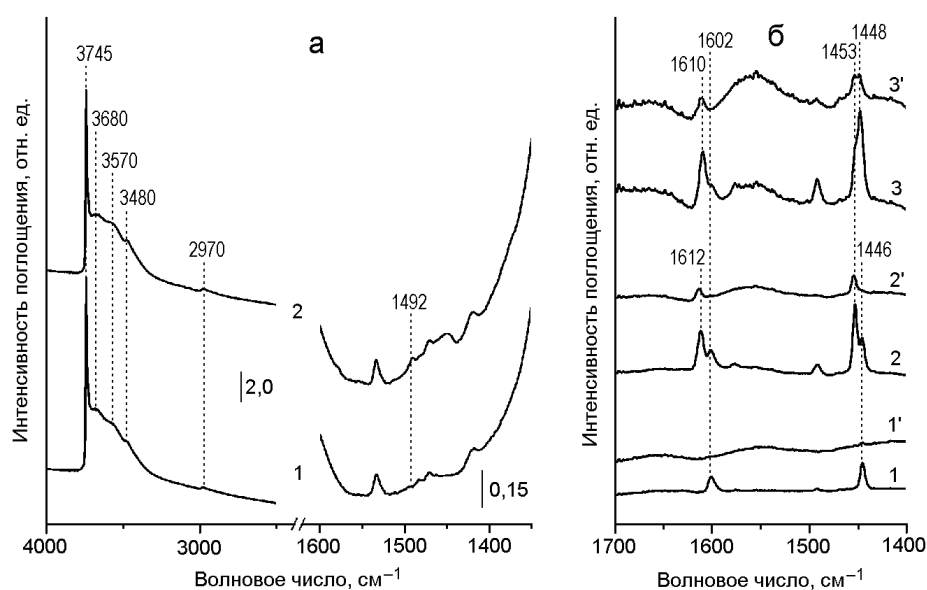
Показатели процесса превращения этанола в 1,3-бутадиен в присутствии композиции Zn-La-Zr-Si-2 при варьировании условий проведения процесса и сравнение с аналогичными показателями катализаторов, описанных в литературе

| Катализатор | Температура, $^{\circ}\text{C}$ | WHSV, $\text{г}_{\text{этанол}} \cdot \text{г}_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ | Селективность по БД, % | Выход БД, % | Производительность, $\text{г}_{\text{БД}} \cdot \text{г}_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ | Литература |
|--|---------------------------------|---|------------------------|-------------|---|-------------|
| Zn-La-Zr-Si-2 | 325 | 1 | 70,2 | 25,2 | 0,15 | Наши данные |
| Zn-La-Zr-Si-2 | 375 | 1 | 65,7 | 52,5 | 0,31 | Наши данные |
| Zn-La-Zr-Si-2 | 400 | 2 | 60,2 | 60,2 | 0,71 | Наши данные |
| 1 % Ag/10 % $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ | 325 | 1,23 | 66,1 | 19,2 | 0,14 | [11] |
| 1 % Ag/10 % $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ | 325 | 3,5 | 60,4 | 6,8 | 0,14 | [11] |
| Na-ZnZrO _x | 350 | 6,2 | 26,0 | 14,1 | 0,49 | [15] |
| ZnO-Al ₂ O ₃ | 400 | 4,4 | 55,0 | 24,5 | 0,62 | [25] |
| Ag/MgO-SiO ₂ | 400 | 1,2 | 41,0 | 20,1 | 0,15 | [10] |
| Ag/MgO-SiO ₂ | 400 | 0,73 | 53,0 | 48,6 | 0,2 | [19] |
| 40 % ZnO-60 % Al ₂ O ₃ | 425 | 1,5 | 59,0 | 56,0 | 0,5 | [3] |

Введение оксида цинка в состав каталитической композиции La-Si приводит к заметному увеличению конверсии этанола и селективности по АА и БД. При повышении содержания оксида цинка в составе катализатора от 2 до 4 % увеличивается выход БД. Уменьшение суммарной селективности по этилену и ДЭЭ (от 52,1 до 6,8 %) на катализаторе Zn-La-Si-1 по сравнению с образцом La-Si может быть обусловлено тем, что ZnO в составе катализатора способствует

увеличению скорости процесса дегидрирования этанола (стадия 1). Подобный эффект наблюдали для композиции ZnO/MgO-SiO₂ [9].

Увеличение содержания оксида лантана в катализаторе Zn-La-Si (образцы Zn-La-Si-2 и Zn-La-Si-3) приводит к некоторому увеличению выхода БД (на 1,5 %) при незначительном уменьшении селективности (на 1 %). Увеличение концентрации кротонового альдегида в продуктах реакции в при-



ИК-спектры адсорбированных на образцах пиррола после термовакуумирования при 80 °С (а) и пиридина после термовакуумирования при температурах 150 °С (1, 2, 3) и 250 °С (1', 2', 3') (б). Образцы: 1 — La-Si; 2 — Zn-La-Si; 3 — Zn-La-Zr-Si.

существовании катализаторов Zn-La-Si может быть обусловлено недостаточным количеством центров его восстановления по МПВ (стадия 3).

Введение оксида циркония в состав катализатора Zn-La-Si ведет к значительному увеличению селективности и выхода по БД. Также наблюдается уменьшение селективности по кротоновому альдегиду. Однако в присутствии катализатора, не содержащего ZnO (La-Zr-Si), не удается достичь высоких показателей выхода БД, как для образцов Zn-La-Zr-Si. Это может быть обусловлено уменьшением концентрации активных центров дегидрирования на поверхности катализатора, в формировании которых участвует ZnO, что ранее наблюдалось для катализатора ZrO_2 -MgO-SiO₂ [12].

Наибольшие значения селективности (65,7 %) и выхода БД (52,5 %) достигаются в присутствии четырехкомпонентной композиции Zn-La-Zr-Si-2, которая по селективности и выходу по БД существенно превосходит двух- и трехкомпонентные La-содержащие композиции (табл. 1). Обращает на себя внимание значительное уменьшение селективности по АА при увеличении содержания оксида циркония в составе катализатора от 0,5 до 1,0 % с одновременным увеличением выхода БД, что может быть обусловлено ускорением цирконийсодержащими центрами процесса альдольной конденсации (стадия 2).

В табл. 2 приведены результаты исследований влияния условий проведения процесса (температуры и скорости подачи реагента) на показатели процесса

конверсии этанола в БД (селективность, производительность, выход по целевому продукту) в присутствии разработанного нами катализатора Zn-La-Zr-Si-2 и их сравнение с показателями известных катализаторов, которые охарактеризованы в литературе как высокоселективные в процессе синтеза БД [3, 6, 7, 10, 11, 14, 19]. Из данных, приведенных в таблице, можно сделать вывод, что при варьировании величины WHSV и температуры процесса в присутствии катализатора Zn-La-Zr-Si-2 удается достичь высоких показателей селективности, выхода и производительности по БД. Например, на данном катализаторе достигаются величины селективности 70,2 % (при 325 °С), выхода БД 60,2 % (при 400 °С) и производительности по БД $0,71 \text{ г} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$, что существенно превышает показатели катализаторов, описанных в литературе. Высокие значения конверсии этанола и селективности по БД сохраняются в течение 10 ч непрерывной работы катализатора Zn-La-Zr-Si-2.

Поскольку активность и селективность катализаторов конверсии этанола в БД главным образом определяется оптимальным сочетанием кислотно-основных свойств поверхности, для выяснения роли лантана в составе изучаемых оксидных композиций нами были проведены исследования методом ИК-спектроскопии с использованием молекул-зондов, позволяющих определить природу как кислотных, так и основных центров на поверхности катализатора.

На рисунке, *a* представлены результаты исследования адсорбции пиррола. Присутствие в ИК-спектрах адсорбированного на образцах La-Si и Zn-La-Si пиррола полосы поглощения при 2970 см⁻¹ может указывать на наличие основных центров средней силы [20]. Поскольку интенсивность и положение данной полосы для обоих образцов одинаковы, то можно предположить, что наличие основных центров в катализаторе обусловлено присутствием только соединений лантана. Наличие в ИК-спектре адсорбированного на образце La-Si пиррола полос поглощения при 3570 и 3480 см⁻¹ в комбинации с полосой 1492 см⁻¹ может свидетельствовать о присутствии на поверхности контакта кислотных центров Льюиса (ЛКЦ) [21]. При введении цинка в состав катализатора интенсивность этих полос увеличивается, что указывает на присутствие в образце Zn-La-Si ЛКЦ, образованных с участием катионов лантана и цинка.

Для образца La-Si (рисунок, *b*, кривая 1) в ИК-спектре адсорбированного пиридина после термовакуумирования при 150 °С наблюдаются полосы поглощения 1602 и 1446 см⁻¹, которые могут быть отнесены к колебаниям молекул координационно-связанного пиридина с ЛКЦ, образованными с участием катионов лантана [22]. Эти полосы полностью исчезают уже при 250 °С (кривая 1'), указывая на то, что лантан формирует в катализаторе только слабые ЛКЦ.

В ИК-спектрах адсорбированного пиридина на образце Zn-La-Si (рисунок, *b*, кривые 2 и 2') наблюдаются полосы поглощения при 1612 и 1453 см⁻¹, вероятно, отвечающие молекулам пиридина, связанным с цинксодержащими ЛКЦ [9, 23]. В ИК-спектре пиридина, адсорбированного на цирконийсодержащем катализаторе (рисунок, *b*, кривая 3), наблюдается увеличение интенсивности полос 1610 и 1448 см⁻¹, что может быть обусловлено образованием дополнительных цирконийсодержащих ЛКЦ [12, 24]. Изменение интенсивности полос поглощения, отвечающих ЛКЦ, после термодесорбции при 150 и 250 °С может свидетельствовать о том, что в катализаторе присутствуют кислотные центры различной силы. Следовательно, в соответствии с результатами ИК-спектроскопии адсорбированного пиррола и пиридина в исследуемых катализаторах присутствуют как кислотные, так и основные центры. Наличие последних обусловлено главным образом присутствием оксида лантана в составе катализатора.

Оксидный катализатор Zn-La-Zr-Si превосходит по показателям селективности и выхода по БД трех- и двухкомпонентные лантансодержащие композиции. Высокие показатели эффективности данного катализатора могут быть обусловлены синергизмом раз-

личных типов центров: цинксодержащих для интенсификации реакции дегидрирования этанола до ацетальдегида; лантан- (основных) и цирконийсодержащих (кислотных) для ускорения реакций альдольной конденсации и восстановления по МПВ. Оксидная композиция Zn-La-Zr-Si может быть использована в качестве основы для разработки высокопроизводительных промышленных катализаторов процесса превращения этанола в 1,3-бутадиен.

Литература

1. Angelici C., Weckhuysen B. M., Buijninx P. C. A. // ChemSusChem. — 2013. — 6. — P. 1595—1614.
2. Лебедев С. В. // Журн. общ. химии. — 1933. — 3. — С. 698—717.
3. Makshina E. V., Dusselier M., Janssens W. et al. // Chem. Soc. Rev. — 2014. — 43. — P. 7917—7953.
4. Posada J. A., Patel A. D., Roes A. et al. // Biores. Technol. — 2013. — 135. — P. 490—499.
5. Patel A. D., Meesters K., den Uil H. et al. // Energy and Environ. Sci. — 2012. — 5. — P. 8430—8444.
6. Pat. WO 2012/015340 A1, C 07 C 1/20. One-step method for butadiene production / V. V. Ordonskiy, V. L. Sushkevich, I. I. Ivanova. — Publ. 02.02.12.
7. Lewandowski M., Babu G. S., Vezzoli M. et al. // Catal. Commun. — 2014. — 49. — P. 25—28.
8. Angelici C., Velthoen M. E. Z., Weckhuysen B. M., Buijninx P. C. A. // ChemSusChem. — 2014. — 7. — P. 2505—2515.
9. Larina O. V., Kyriienko P. I., Soloviev S. O. // Catal. Lett. — 2015. — 145. — P. 1162—1168.
10. Janssens W., Makshina E. V., Vanelderden P. et al. // ChemSusChem. — 2015. — 8. — P. 994—1008.
11. Sushkevich V. L., Ivanova I. I., Taarning E. // Green Chem. — 2015. — 17. — P. 2552—2559.
12. Ларина О. В., Кирюенко П. И., Соловьев С. А. // Теорет. и эксперим. химия. — 2015. — 51, № 4. — С. 244—249. — [Theor. Exp. Chem. — 2015. — 51, N 4. — P. 252—258 (Engl. Transl.)].
13. Sushkevich V. L., Ivanova I. I., Ordonskiy V. V., Taarning E. // ChemSusChem. — 2014. — 7. — P. 2527—2536.
14. Jones M. D., Keir C. G., Julio C. Di et al. // Catal. Sci. and Technol. — 2011. — 1. — P. 267—272.
15. Baylon R. A. L., Sun J., Wang Y. // Catal. Today. — 2016. — 259. — P. 446—452.
16. Liu J. Y., Su W. N., Rick J. et al. // ChemSusChem. — 2014. — 7. — P. 570—576.
17. Frey A. M., Karmee S. K., de Jong K. P. et al. // ChemCatChem. — 2013. — 5. — P. 594—600.
18. Boukha Z., Fitian L., López-Haro M. et al. // J. Catal. — 2010. — 272. — P. 121—130.
19. Makshina E. V., Janssens W., Sels B. F., Jacobs P. A. // Catal. Today. — 2012. — 198. — P. 338—344.
20. Lavalley J. C. // Ibid. — 1996. — 27. — P. 377—401.

21. Huang M. M., Kaliaguine S. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. — 1992. — **88**. — P. 751—758.
22. Mekheimer G. A. H. // Phys. Chem. Chem. Phys. — 2002. — **4**. — P. 5400—5405.
23. Connell G., Dumesic J. A. // J. Catal. — 1987. — **105**. — P. 285—298.
24. Ordonsky V. V., Sushkevich V. L., Ivanova I. I. // J. Mol. Catal. A. — 2010. — **333**. — P. 85—93.
25. Ezinkwo G. O., Tretjakov V. F., Talyshinky R. M. et al. // Catal. Commun. — 2014. — **43**. — P. 207—212.

Поступила в редакцию 15 февраля 2016 г.

Вплив лантану в складі оксидних композицій Zn-La(-Zr)-Si на їх активність в процесі перетворення етанолу в 1,3-бутадієн

О. В. Ларина, П. І. Кириченко, С. О. Соловйов

Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України
просп. Науки, 31, Київ 03028, Україна. E-mail: olga.larina@ukr.net

Показано, що введення лантану до складу оксидних композицій Zn(-Zr)-Si істотно збільшує їх активність в процесі перетворення етанолу в 1,3-бутадієн. Даний ефект пояснюється формуванням додаткових основних центрів на поверхні каталізатора.

Ключові слова: етанол, 1,3-бутадієн, оксид лантану.

Effect of Lanthanum in the Zn-La(-Zr)-Si Oxide Compositions on Their Activity in the Ethanol Conversion to 1,3-Butadiene

O. V. Larina, P. I. Kyriienko, S. O. Soloviev

L. V. Pysarzhevsky Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine
Prosp. Nauky, 31, Kyiv 03028, Ukraine. E-mail: olga.larina@ukr.net

It is shown that introduction of lanthanum to the Zn(-Zr)-Si oxide compositions substantially increases their activity in the ethanol conversion to 1,3-butadiene. This effect is explained by forming of additional basic sites on the catalyst surface.

Key words: ethanol, 1,3-butadiene, lanthanum oxide.