

Реферат роботи

«Створення нових поліфункціональних каталізаторів процесів «зеленої хімії» для отримання промислово важливих органічних продуктів з відновлювальної сировини»

Автори: Ларіна О.В., Валігура К.В., Жох О.О., Пертко О.П.

Актуальність. У зв'язку зі скороченням світових запасів нафти та необхідністю зниження викидів вуглекислого газу одним із перспективних напрямів досліджень в галузі органічного синтезу є розроблення гетерогенно-каталітичних процесів отримання важливих хімічних продуктів з доданою вартістю, зокрема компонентів моторних та ракетних палив, полімерних матеріалів, з відновлювальної сировини (біоспиртів). Метанол та етанол, отримані шляхом біологічної та термохімічної переробки біомаси, можуть бути основою для виробництва промислово важливих вуглеводнів (етилену, пропілену, 1,3-бутадієну, ізомерів гексану) та оксигенатів (1-бутанолу, 2-етил-1-гексанолу) шляхом послідовних перетворень. Етилен, пропілен та 1,3-бутадієн – найбільш затребувані напівпродукти виробництва комерційно важливих синтетичних каучуків і полімерних матеріалів. Продукти ізомеризації гексану використовуються як високооктанові компоненти моторних палив. 1-Бутанол широко застосовується як розчинник, екстрагент, сировина для виробництва ефірів, емалей та лаків, а також добавка до бензину. 2-Етил-1-гексанол використовується у виробництві пластифікаторів, екологічно безпечних миючих засобів, розчинників, клеїв, добавок до дизельного палива.

Процеси перетворення етанолу до 1,3-бутадієну (ethanol-to-butadiene process, ЕТВ-процес) або 1-бутанолу, так звані «каскадні» процеси з подовженням вуглецевого ланцюга, є багатостадійними і включають послідовні реакції дегідрування, альдольно-кетонової конденсації, відновлення, гідрування кротилового спирту з утворенням 1-бутанолу або його дегідратації з утворенням 1,3-бутадієну. Процес отримання 2-етил-1-гексанолу можна реалізувати в проточній системі в присутності твердофазних каталізаторів шляхом поетапного перетворення: етанол → 1-бутанол → 2-етил-1-гексанол. Ключовою умовою

конкурентоздатності вказаних процесів (порівняно з промисловими методами виробництва на основі нафтової сировини) є наявність високопродуктивних, селективних та стабільних каталізаторів, що забезпечують високий вихід цільових продуктів.

До складу більшості відомих каталізаторів ЕТВ-процесу входить кремнезем, який є не лише носієм, але й бере участь у формуванні кислотних центрів Льюїса при взаємодії з іншими компонентами каталітичної системи. Утворені центри є активними центрами альдольної конденсації ацетальдегіду та подальших стадій ЕТВ-процесу. Оскільки побічні процеси перетворення етанолу також відбуваються на кислотних центрах поверхні, природу та силу кислотних центрів каталізатора вважають одними з ключових характеристик каталітичної системи, що визначає селективність ЕТВ-процесу. Переважна більшість робіт зі створення ефективних каталізаторів ЕТВ-процесу присвячена отриманню 1,3-бутадієну із етанолу-ректифікату і абсолютизованого етанолу. Перехід до етанол-водних сумішей (50-80 %об. етанолу), які можуть бути отримані шляхом швидкого мембранного розділення ферментаційного етанолу, сприятиме зниженню собівартості 1,3-бутадієну, підвищенню гнучкості та полегшенню комерціалізації ЕТВ-процесу. Тому дослідження властивостей каталітичних систем саме в процесі перетворення етанол-водних сумішей є наразі особливо актуальними.

Одними з перспективних каталізаторів перетворення спиртів з одержанням 1-бутанолу та 2-етил-1-гексанолу (синтез за Гербе) є системи на основі $MgO-Al_2O_3$ та ZrO_2 . Їх привабливість обумовлена можливістю спрямованого регулювання структурно-розмірних та кислотно-основних характеристик ще на етапі приготування шляхом зміни співвідношення активних компонентів у складі каталізаторів, умов їх формування, а також введенням модифікуючих добавок. Таким чином можна досягнути оптимального співвідношення поверхневих кислотних і основних центрів, що в результаті дозволить підвищити вихід цільових продуктів перетворення спиртів за Гербе.

Покращення експлуатаційних властивостей каталізаторів (продуктивність, тривалість роботи) може бути досягнуто шляхом регулювання сили та кількості

активних центрів поверхні, а також за рахунок прискорення транспорту реагентів у зерні катализатора. Останні дослідження засвідчили, що крім звичайної молекулярної дифузії, у складних гетерогенних системах інколи спостерігається аномальна дифузія, яка може забезпечувати прискорений транспорт реагентів. Наявність аномальної дифузії деяких органічних молекул експериментально підтверджена для окремих систем, зокрема для цеоліту структурного типу MFI, який є активним компонентом катализаторів крекінгу, ізомеризації, конверсії спиртів (в т.ч. метанолу) до вуглеводнів. Реалізація аномально швидкого транспорту реагентів у зерні катализатора є якісно новим підходом до підвищення ефективності гетерогенно-каталітичних процесів.

Ряд процесів перетворення вуглеводнів, що перебігають на біфункціональних катализаторах (ізомеризація, ароматизація) з кислотними та гідруюче-дегідруючими (металічними) центрами, мають високу вартість, спричинену коштовністю перехідних металів. Заміна останніх дешевшими аналогами та/або оптимізація їх кількості сприятиме суттєвому зниженню вартості таких катализаторів. Окрім того, для мікропористих катализаторів перетворення вуглеводнів існує проблема втрати активності внаслідок завуглецювання активних центрів поверхні. Тому вдосконалення існуючих та створення нових ефективних, а разом з тим дешевих і стійких до дезактивації катализаторів є актуальним напрямом досліджень в розрізі «зеленої хімії».

Метою даної роботи стало з'ясування впливу складу каталітичних систем на основі оксидів (Mg, Al, Zr, Si) та цеолітів (структурних типів BEA, MFI, MOR, FAU) на функціональні властивості їх поверхні, визначення шляхів регулювання цих властивостей для досягнення високої активності, селективності та стабільності роботи в процесах одержання промислово важливих вуглеводнів (етилену, пропілену, 1,3-бутадієну, ізомерів гексану) та оксигенатів (1-бутанолу, 2-етил-1-гексанолу) з відновлювальної сировини (біоспиртів) та розроблення нових ефективних поліфункціональних катализаторів таких процесів.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні **наукові задачі:**

- визначення впливу складу оксидних каталізаторів $Zn(Ag)/Mg(Zr, La)-Si$ та методів їх приготування на кислотно-основні та каталітичні властивості в ЕТВ-процесі;
- встановлення впливу характеристик пористої структури кремнеземовмісного компонента $ZnLaZrSi$ -оксидних систем на їх каталітичні властивості у процесі отримання 1,3-бутадієну із етанол-водних сумішей;
- з'ясування природи дезактивуючого впливу води на процес перетворення етанолу в 1,3-бутадієн у присутності оксидних $Zn-Zr(La)-Si$ та цеолітичних $Cu(Ag, Zn)/Ta/SiBEA$ каталізаторів;
- з'ясування впливу співвідношення Mg/Al в системах $MgO-Al_2O_3$ на концентрацію і силу кислотних/основних центрів поверхні та каталітичні властивості в процесах перетворення етанолу в 1-бутанол та 1-бутанолу в 2-етил-1-гексанол;
- встановлення впливу модифікуючих добавок (La_2O_3, CeO_2, Y_2O_3) на кислотно-основні характеристики поверхні та каталітичні властивості (активність, селективність) систем на основі $MgO-Al_2O_3$ і ZrO_2 стосовно процесу перетворення етанолу в 1-бутанол;
- з'ясування впливу співвідношення компонентів у складі систем на основі цеоліту структурного типу MFI і Al_2O_3 на їх структурні і кислотні характеристики, що визначають активність отриманих каталізаторів у реакції перетворення метанолу до етилену та пропілену;
- встановлення впливу кінетичного розміру молекули реагенту, теплоти адсорбції, розміру мікропор, а також завуглецювання поверхні на режим дифузії реагентів у зерні каталізатора;
- встановлення закономірностей зміни активності та селективності перетворення *n*-гексану на моно- та біметалічних цеолітичних каталізаторах з різним вмістом металічної компоненти;
- з'ясування ролі активних центрів зовнішньої поверхні цеолітичних каталізаторів кислотного і основного типу у процесах перетворення вуглеводнів, встановлення

шляхів підвищення селективності за визначеними цільовими продуктами та стабільності роботи у часі.

Основні результати. Виявлено природу дезактивуючого впливу води на процес перетворення етанолу в 1,3-бутадієн у присутності оксидних Zn-Zr(La)-Si та цеолітних Cu(Ag, Zn)/Ta/SiBEA каталізаторів. За даними *in situ* ІЧ-спектроскопії з етанолом та ацетоном як молекул-зондів встановлено, що зниження конверсії етанолу та селективності за 1,3-бутадієном у присутності води відбувається внаслідок блокування частини центрів альдольної конденсації ацетальдегіду – ключової реакції ЕТВ-процесу. Негативний вплив води на показники ЕТВ-процесу збільшується з підвищенням її вмісту в реакційній суміші.

Встановлено, що характеристики пористої структури ZnLaZrSi-оксидних систем, сформованих на основі кремнеземів різних типів та деалюмінованого цеоліту структури BEA, не є критичними параметрами для досягнення високих селективності та виходу 1,3-бутадієну. Активність та селективність каталізаторів залежать від кислотно-основних властивостей їх поверхні, які визначаються природою кремнеземовмісного компоненту. Найвищі значення селективності за 1,3-бутадієном досягаються за участю каталізаторів на основі силікагелю КСКГ (65–68%) та SBA-15 (63%).

Показано, що спосіб введення ZnO та його кислотно-основні характеристики суттєвим чином впливають на каталітичні властивості композиції ZnO/ZrO₂-SiO₂, яка є однією з найбільш активних в процесі перетворення як етанолу, так і етанол-водних сумішей в 1,3-бутадієн. Найбільш активними каталізаторами є системи, приготовані методом мокрого змішування компонентів з наступною термічною обробкою. Виявлено, що модифікування ZnZrSi-оксидних систем сполуками лантану (La_xO_y) сприяє підвищенню селективності за 1,3-бутадієном в ЕТВ-процесі в присутності води в реакційній суміші, що обумовлено формуванням додаткових основних центрів за участю катіонів лантану.

З'ясовано, що Mg-Al-оксидні каталізатори, отримані шляхом розкладання гідроталькітів, у процесах перетворення етанолу та 1-бутанолу у проточній

системі перевищують за продуктивністю індивідуальні оксиди (MgO , Al_2O_3), що обумовлено утворенням кислотно-основних пар Mg-O-Al в зоні контакту оксидних фаз магнію та алюмінію (в процесі прожарювання гідроталькітів). Оптимальне співвідношення кислотних/основних центрів на поверхні каталізатора визначається співвідношенням Mg/Al та становить: для процесу перетворення етанол \rightarrow 1-бутанол – 1,9, для процесу перетворення 1-бутанол \rightarrow 2-етил-1-гексанол – 2,9. Найбільший вихід 1-бутанолу (18 % із селективністю 65 %) досягнуто у присутності каталізатора із співвідношенням $\text{Mg/Al} = 2$, тоді як для 2-етил-1-гексанолу (вихід 11 % із селективністю 57 %) досягнуто на каталізаторі зі співвідношенням $\text{Mg/Al} = 1$.

З'ясовано, що допування композицій $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ (похідних гідроталькітів) катіонами La^{3+} та Ce^{3+} на стадії синтезу гідроталькітів зумовлює збільшення загальної концентрації кислотних та основних центрів на поверхні каталізаторів та сприяє зростанню швидкості утворення ацетальдегіду на першій стадії процесу перетворення етанолу в 1-бутанол. Збільшення співвідношення концентрацій основних та кислотних центрів поверхні сприяє підвищенню продуктивності каталізатора за 1-бутанолом.

Визначено, що добавки CeO_2 , Y_2O_3 впливають на тип кристалічної ґратки ZrO_2 у складі оксидної композиції, що визначає кислотно-основні властивості поверхні. В результаті стабілізації тетрагональної фази ZrO_2 добавками CeO_2 та Y_2O_3 відбувається збільшення концентрації основних центрів на поверхні каталізаторів, що зумовлює підвищення селективності утворення 1-бутанолу з етанолу в їх присутності. На каталізаторі $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ досягаються високі значення селективності утворення (до 70 %) та виходу 1-бутанолу (17 %).

Розроблено ряд нових каталізаторів на основі цеоліту структурного типу MFI та оксиду алюмінію, які характеризуються високою активністю у процесі синтезу етилену та пропілену з метанолу. Створені каталізатори демонструють підвищену продуктивність та тривалість роботи порівняно із існуючими аналогами. Покращення експлуатаційних властивостей каталізаторів досягнуто

шляхом регулювання сили активних кислотних центрів поверхні, а також за рахунок реалізації аномально швидкого транспорту реагентів у зерні каталізатора.

Встановлено критерії виникнення аномального транспорту реагенту у зерні каталізатора. Зокрема аномальний режим транспорту має місце за теплоти адсорбції реагенту у мікропорах каталізатора більшої ніж 40–45 кДж/моль. За таких значень теплоти адсорбції тривалість «стрибків» молекул на поверхні твердого тіла характеризується ступеневим розподілом нецілого порядку. Встановлено, що завуглецювання поверхні не впливає на аномальний режим транспорту реагентів у зерні каталізатора.

Базуючись на результатах дослідження Ni- та Pd-вмісних біфункціональних каталізаторів на основі цеоліту структурного типу MFI в ізомеризації n-гексану показано перевагу таких, які містять дисперговані наночастинки металу розміром 3-7 нм. Одержано Ni-вмісний каталізатор на основі цеоліту структурного типу MFI, за ефективністю наближений до Pd-вмісного з такою ж кількістю металічної компоненти. Встановлено, що на модифікованих методом іонного обміну Ni-вмісних цеолітах утворені малі частинки металу, що локалізуються безпосередньо біля кислотних центрів Бренстеда, сприяють суттєвому збільшенню сили таких центрів і, як наслідок, зниженню температури реакції ізомеризації разом із посиленням крекінгу (на відміну від Pd-вмісних зразків). Для біметалічних каталізаторів визначено роль кожного з металів у процесі перетворення лінійного гексану в ізомери.

Встановлено негативний вплив активних центрів зовнішньої поверхні на стабільність роботи кислотного і основного каталізаторів (крекінгу і метилування в бічний ланцюг відповідно). Вперше запропоновано спосіб модифікування каталізатора деалюмінуючим агентом для зниження зовнішньоповерхневого завуглецювання і підвищення селективності цільового процесу за рахунок пригнічення утворення побічних продуктів. Виявлено ключові фактори дезактивації основного каталізатора алкілування толуолу метанолом та запропоновано механізм його завуглецювання.

Новизна. Розвинуто наукові підходи щодо розроблення високоактивних каталізаторів процесів отримання промислово важливих вуглеводнів (етилену, пропілену, 1,3-бутадієну, ізомерів гексану) та оксигенатів (1-бутанолу, 2-етил-1-гексанолу) з $C_{1,2,4}$ -біоспиртів шляхом послідовних перетворень, що створює передумови для налагодження в Україні виробництва важливих хімічних продуктів з доданою вартістю, компонентів моторних та ракетних палив, полімерних матеріалів з відновлювальної сировини, зниження залежності вітчизняної промисловості від імпорту нафтопродуктів.

Показано, що локалізація цирконієвого компоненту як ізольованих Zr(IV) в вакансіях Т-атомів матриці деалюмінованого цеоліту структурного типу BEA у складі ZnLaZr-SiBEA систем є важливим фактором, що визначає їх активність і селективність у процесі отримання 1,3-бутадієну з етанол-водних сумішей. Продуктивність таких каталізаторів за 1,3-бутадієном становить $0,324 \text{ г}/(\text{г}_{\text{кат}} \cdot \text{год})$, що переважає показники відомих Zr-цеолітних каталізаторів.

Вперше реалізовано процес газофазної конденсації 1-бутанолу в 2-етил-1-гексанол в проточному режимі в присутності каталітичних Mg-Al-оксидних систем; підтверджено можливість послідовного перетворення: етанол \rightarrow 1-бутанол \rightarrow 2-етил-1-гексанол, за атмосферного тиску в проточному реакторі, що дозволить отримувати 2-етил-1-гексанол безпосередньо з етанолу. На підставі з'ясування впливу компонентів каталітичних систем $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-M}_x\text{O}_y$ ($M = \text{La}, \text{Ce}$) та $\text{ZrO}_2\text{-M}_x\text{O}_y$ ($M = \text{Ce}, \text{Y}$) на кислотно-основні характеристики поверхні та визначення способів їх регулювання запропоновано шляхи досягнення високої активності та селективності каталізаторів в зазначених процесах.

Вперше встановлено критерії виникнення аномальної дифузії реагентів у зерні каталізатора із різним співвідношенням цеоліту структурного типу MFI та оксиду алюмінію. Створено ефективний каталізатор з подовженим часом роботи для гетерогенно-каталітичного процесу синтезу етилену з метанолу, вихід за цільовим продуктом (етилен) становить близько 80 %. Встановлено вплив завуглицювання каталізатора на режим дифузії та параметри масоперенесення реагентів у зерні каталізатора.

Знайдено, що найбільший вихід ізомерів гексану в процесі його ізомеризації досягається на цеолітному катализаторі структурного типу MFI, модифікованому 1 % мас. Ni методом просочування. Для біметалічних (Ni-Pd) катализаторів на основі цеоліту структурного типу MFI показано, що кількість Ni впливає на температуру максимального виходу ізомерів (антибатна залежність), тоді як кількість Pd – на саму величину виходу (симбатна залежність).

Встановлено негативну роль активних центрів зовнішньої поверхні кислотних і основних цеолітів структурних типів FAU та MFI в ряді реакцій перетворення вуглеводнів. Вперше запропоновано механізм виникнення коксу на основному катализаторі без залучення реакцій на кислотних центрах Бренстеда.

Практичне значення. Створено нові ефективні оксидні Zn(Ag)/Mg(Zr, La)-Si та цеолітвмісні (структурного типу BEA) системи, які є перспективними катализаторами отримання 1,3-бутадієну шляхом переробки відновлювальної сировини (біоетанолу). Розроблено високоактивний катализатор складу ZnO-ZrO₂-SiO₂, який забезпечує продуктивність на рівні 0,4 г/(г_{кат}·год) (Патент України на корисну модель №133763).

Запропоновано каталітичні системи на основі MgO-Al₂O₃ зі співвідношенням Mg/Al = 1 та 2 для процесів перетворення етанол → 1-бутанол та 1-бутанол → 2-етил-1-гексанол, що забезпечують показники продуктивності за 1-бутанолом 87 г_{БуОН}/(кг_{кат}·год) та за 2-етил-1-гексанолом 40 г_{2-ЕГ}/(кг_{кат}·год) (Патент України на корисну модель №134054).

Виявлено, що застосування каталітичної системи ZrO₂-Y₂O₃ (3,4 %мас. Y₂O₃, температура прожарювання 500 °С) в процесі перетворення етанол → 1-бутанол, забезпечує селективність за 1-бутанолом – до 70 %, з продуктивністю 27 г_{БуОН}/(кг_{кат}·год) (Патент України на корисну модель №141216).

Отримано цеолітвмісні гранульовані катализатори синтезу етилену та пропілену з метанолу, що задовольняють вимогам до промислових катализаторів та характеризуються високою активністю і тривалістю роботи за рахунок регулювання сили активних кислотних центрів на поверхні катализатора, а також реалізації аномально швидкого транспорту реагентів у зерні катализатора.

Встановлено можливість заміни вартісного паладію на значно дешевший нікель, а також шляхи значного зниження кількості Pd для одержання ефективного каталізатора ізомеризації н-гексану.

Запропоновано спосіб модифікування каталізаторів на основі цеоліту структурного типу FAU – для подовження їх ефективної роботи у реакції крекінгу, і каталізаторів диспропорціонування толуолу на основі цеоліту структурного типу MFI – для підвищення їх пара-селективності. З'ясування механізму дезактивації оснóвного каталізатора може стати корисним для удосконалення існуючих промислових процесів, що перебігають на цеолітних каталізаторах такого типу.

Кількість публікацій за роботою: 81, в т.ч. глава в монографії (видана за кордоном), 43 наукові статті (31 – у англomовних журналах з імпаkт-фактором), тези 33 доповідей на вітчизняних і міжнародних конференціях. Загальна кількість посилань на публікації авторів/h-індекс роботи, згідно баз даних складає відповідно: Web of Science – 143/7, Scopus – 168/9, Google Scholar – 202/9. Одержано 4 патенти України на корисну модель.

Наукова робота на здобуття Премії Президента України подається вперше.

к.х.н., с.н.с. Інституту фізичної хімії

ім. Л.В. Писаржевського НАН України

Ольга ЛАРИНА

д.філософ., м.н.с. Інституту фізичної хімії

ім. Л.В. Писаржевського НАН України

Каріна ВАЛІГУРА

к.х.н., с.н.с. Інституту фізичної хімії

ім. Л.В. Писаржевського НАН України

Олексій ЖОХ

к.х.н., м.н.с. Інституту біоорганічної хімії

та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України

Олександра ПЕРТКО