

О ПУТЯХ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭТАНОЛА В АЦЕТОН НА ZnO-CaO КАТАЛИЗАТОРЕ

Н.Н.Багирова

Азербайджанская государственная нефтяная академия

В работе ИК-спектроскопическим методом исследована адсорбция водяного пара и аммиака на поверхности ZnO-CaO катализатора. Показано, что водяной пар при низких температурах адсорбируется на поверхности катализатора в молекулярной форме, в то время как при более высоких температурах – в диссоциативной форме. Изучены реакции совместного превращения этанола с уксусной кислотой, ацетальдегида с этиленом и ацетальдегида с уксусной кислотой. Полученные результаты показали, что ацетон образуется, в основном через стадию комплексообразования ацетальдегида с этиленом. Изучена реакция изомеризации бутена-1 в бутены-2. Найдено, что выход цис-бутена-2 в отсутствии водяного пара больше, что вероятно связано с молекулярной адсорбцией воды на льюисовских центрах. На основании полученных результатов предложена схема парофазного превращения этанола в ацетон на изученных катализаторах.

Одним из важнейших мономеров, широко применяемым в нефтехимической промышленности, является ацетон. Существующие методы его получения являются многостадийными и осуществляются при высоких температурах и давлениях. Вследствие этого разработка более экономичных и легко осуществимых процессов является одной из актуальных задач промышленности основного органического синтеза [1-5]. Ацетон получается как кумольным методом, так и из изопропилового спирта. В последнее время в качестве возможного исходного сырья для получения ацетона рассматривается этанол [6,7]. Перспективность использования этанола в качестве исходного сырья обусловлена большими возобновляемыми ресурсами для его производства. Возрастающий интерес к получению этанола путем переработки продуктов сельского хозяйства и отходов пищевой и деревообрабатывающей промышленности, несомненно, будет стимулировать дальнейшее развитие метода получения ацетона из этанола.

В работах [8] было показано, что на цинксодержащих катализаторах этанол в высоким выходом превращается в ацетон. В настоящей работе приведены результаты исследований путей превращения этанола в ацетон на ZnO:CaO=9:1 катализаторе.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Цинк-кальций оксидный катализатор готовили методом соосаждения из водных суспензий углекислого кальция и углекислого цинка. Полученные смеси сначала выпаривали и высушивали при 100-110⁰C, прокаливали ступенчато сначала при 250-300⁰C, а затем прокаливали при 550⁰C в течение 10 часов.

Активность катализаторов изучали на проточной установке с кварцевым реактором в интервале температур 250-500⁰C. Газообразные продукты реакции анализировали на хроматографе ЛХМ-8. В качестве сорбента использовали эфир диэтиленгликоля и н-масляной кислоты, нанесенного на ИНЗ-600. Жидкие продукты реакции и исходные вещества анализировали на хроматографе ХРОМ-5 с пламенно-ионизационным детектором с использованием колонки, заполненной полисорбом. Адсорбция водяного пара и аммиака на поверхности катализатора была изучена с использованием метода ИК-спектроскопии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Основным продуктом реакции превращения этанола в ацетон на катализаторе ZnO-CaO является ацетон, выход которого сильно зависит от состава

реакционной среды. В качестве побочных веществ образуются ацетальдегид, этилен и другие углеводороды. В присутствии кислорода сильно возрастает также выход продуктов деструктивного и полного окисления, тогда как без кислорода только в присутствии водяного пара увеличивается селективность, конверсия и выход ацетона.

На основании физико-химических и кинетических исследований можно предположить вероятный путь превращения этанола в присутствии водяного пара. Установлено, что вода непосредственно принимая участие в процессе превращения этанола, увеличивает конверсию и выход ацетона. При диссоциации водяного пара на поверхности катализатора водород, вероятно, участвует в медленной стадии и тем самым ускоряет скорость превращения этанола в ацетон. Помимо этого, водяной пар изменяет кислотно-основные свойства поверхности и тем самым увеличивает концентрацию активных центров.

Учитывая, что водяной пар принимает непосредственное участие в реакции образования ацетона, нами ИК-

спектроптическим методом исследована адсорбция водяного пара и аммиака на поверхности ZnO-CaO катализатора (рис.1). Адсорбция водяного пара при 100°C с последующей ее десорбцией характеризуется появлением полос поглощения 1085 см⁻¹ (ρ_{OH}), 1610 см⁻¹ (δ_{H_2O}) и широкой полосы в области 2600-3700 см⁻¹ (ν_{OH}) с максимумом 3500 см⁻¹ (рис.1), которая свидетельствует о наличии на поверхности, вероятно, координационно связанных молекул воды. Адсорбция аммиака на образце с предварительно обработанным водяным паром приводит к появлению в ИК-спектрах полос поглощения 1085, 1240, 1445, 1610, 1670 см⁻¹ и широкой полосы поглощения в области 2600-3700 см⁻¹ с максимумом при 3260⁻¹ и плечом 3500 см⁻¹ (рис.1). Известно, что полосы поглощения 1240, 1610 см⁻¹ можно отнести к льюисовским кислотным центрам (Ме-NH₃), а полосы поглощения 1445 см⁻¹ – к бренстедовским кислотным центрам (NH₄⁺).

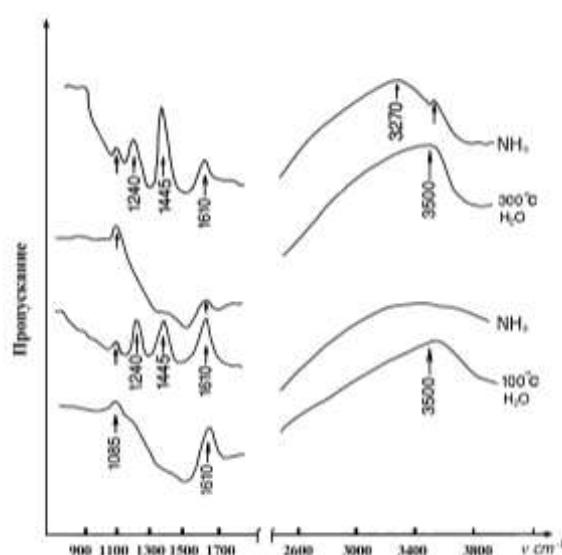
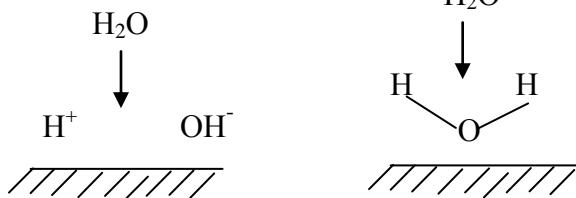


Рис.1. ИК-спектры водяного пара и аммиака, адсорбированных на поверхности катализатора ZnO-CaO

Как видно, адсорбция водяного пара при 300°C с последующей десорбией, характеризуется появлением на ИК-спектре полос поглощения 1085, 1610 см⁻¹ и широкой полосы поглощения в области 2600-3700 см⁻¹ с явно выраженным максимумом при 3500 см⁻¹ (рис.1). Следует отметить, что интенсивность полос поглощения изменяются в зависимости от температуры

адсорбции водяного пара. При последующей адсорбции NH₃ в ИК-спектрах наблюдаются полосы поглощения 1085, 1240, 1445, 1610 см⁻¹ и широкая полоса поглощения в области 2600-3700 см⁻¹ с плечом при 3500 см⁻¹. Помимо появления новой полосы поглощения 3270 см⁻¹ также изменяются интенсивности полос поглощения в области 1000-1700 см⁻¹ (рис.1).

Водяной пар, вероятно, при низких температурах адсорбируется на поверхности катализатора в молекулярной форме, в то время как при более высоких температурах диссоцииативно, т.е. вода как



Исследовано влияние водяного пара на степень превращения бутена-1 в бутены-2 на ZnO-CaO катализаторе (табл.1).

Таблица 1. Степень превращения бутен-1 в бутены-2 на ZnO-CaO= 9 : 1 катализаторе

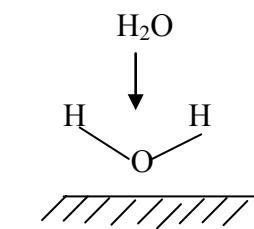
T, °C	Степень превращения бутен-1 без водяного пара бутен-1 : воздух = 1 : 9			Степень превращения бутен-1 с водяным паром бутен-1 : воздух : вод.пар = 1 : 6 : 3		
	Цис-бутен-2	Транс-бутен-2	Транс цис	Цис-бутен-2	Транс-бутен-2	Транс цис
	150	0.95	0.56	0.59	0.49	0.50
200	4.4	2.7	0.62	1.30	1.7	1.31
250	7.3	4.7	0.63	3.10	4.7	1.5
300	15.4	9.5	0.62	6.63	10.7	1.6
350	20.9	13.6	0.63	9.4	17.2	1.8

Как видно из таблицы 1, без водяного пара бутен-1 превращается в бутен-2 при 150°C и при этом выход цис-бутена-2 больше, чем транс-бутена-2 и с увеличением температуры эта тенденция сохраняется. При всех температурах соотношение транс-бутена-2 к цис-бутену-2 колеблется в пределах 0.6÷0.65, а суммарный выход бутена-2 при 350° С равен 34.5 %. Введение в реакционную зону водяного пара изменяет как суммарный выход бутена-2, так и соотношение транс-бутенов-2 к цис-бутенам-2. При низких температурах выход цис-бутена-2 меньше, чем без водяного пара и суммарный выход бутена-2 также уменьшается.

Полученные данные являются подтверждением того, что при повышении температуры водяной пар, диссоцииативно адсорбируясь на поверхности катализатора, способствует увеличению образования количества активных центров, которые, в конечном счете, влияют на степень изомеризации.

Следует отметить, что выход цис-бутена-2 в отсутствии водяного пара больше, что, вероятно связано с молеку-

донор атомов водорода и гидроксильных групп способствует формированию нового химического состава поверхности катализатора.



ны-2 на ZnO-CaO катализаторе (табл.1).

лярной адсорбцией воды на льюисовских центрах, и тем самым в присутствии водяного пара выход цис-бутен-2 уменьшается. При более высоких температурах адсорбция водяного пара в молекулярной форме не наблюдается. При адсорбции в ИК-спектрах появляются полосы поглощения, характеризующие координационно связанную воду. При более высоких температурах вода диссоцииативно адсорбируется и увеличивает концентрацию бренстедовских центров, и тем самым ускоряет второй путь, т.е. образование транс-бутена-2.

Изменение кислотно-основных свойств поверхности оксидных катализаторов в присутствии водяного пара можно определить различными физико-химическими методами. Для определения кислотно-основных свойств ZnO-CaO катализатора использована реакция изомеризации бутена-1 в бутены-2 в присутствии водяного пара. Известно [9], что изомеризация бутена-1 в бутен-2 происходит двумя путями: по механизму переключения водорода (A) и гетерогенно-ионному (B) механизму (схема).

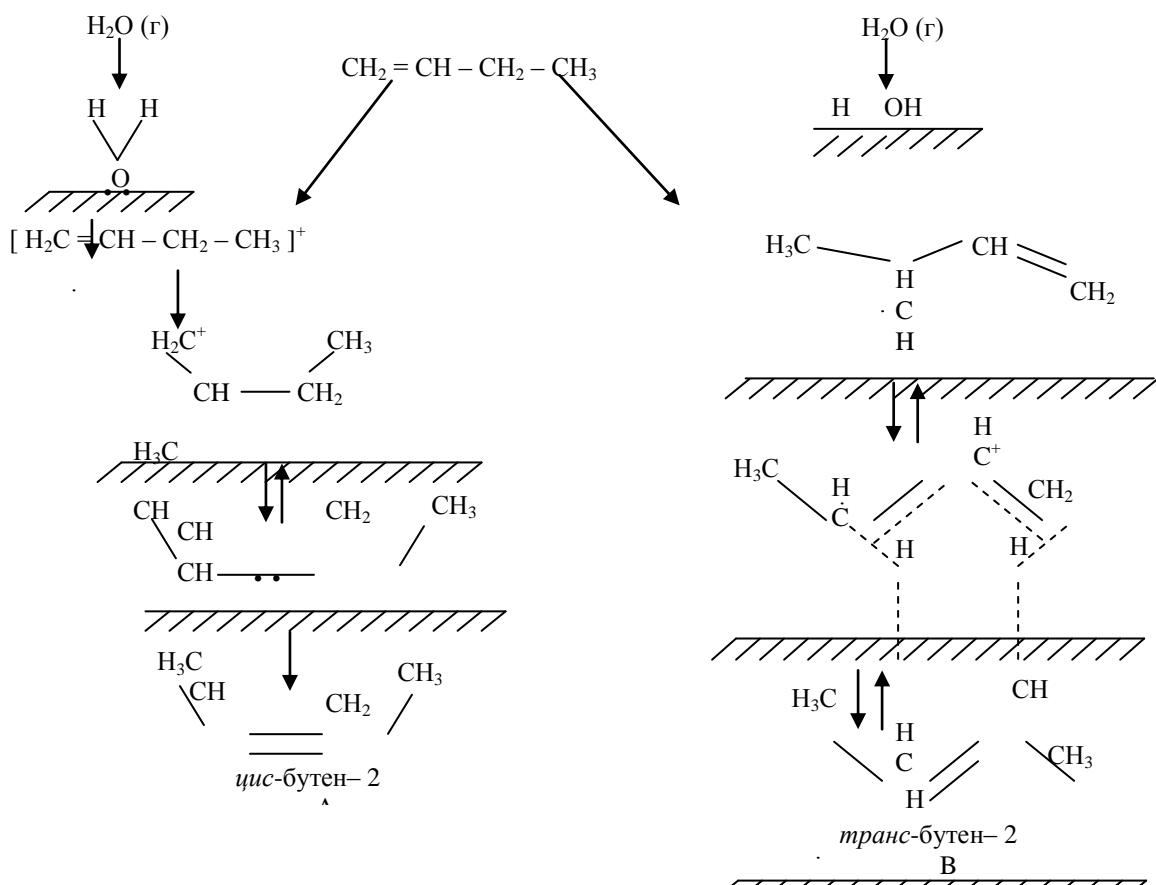
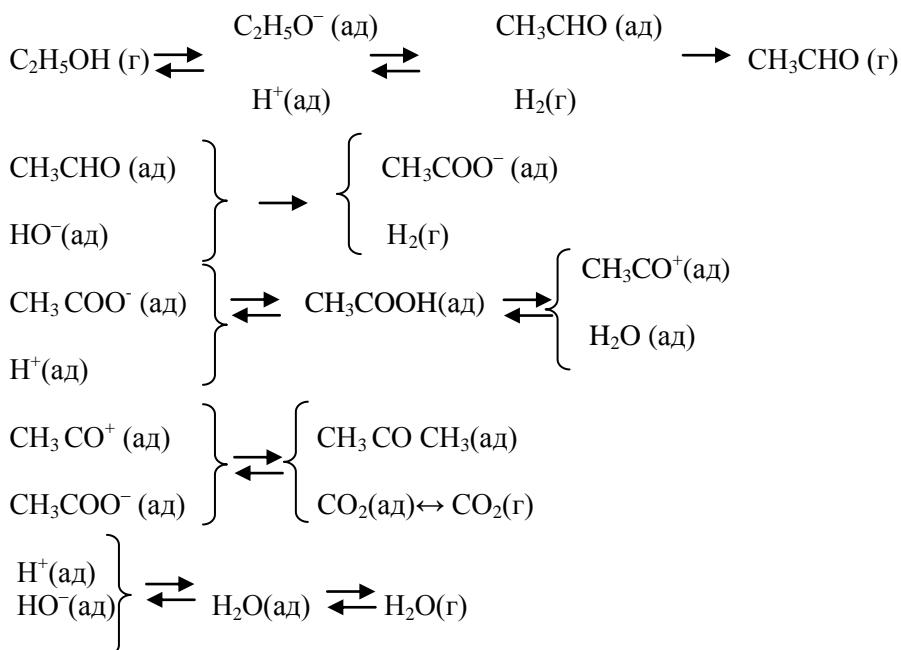


Схема превращения бутена-1 в бутен-2

Известно, что маршрут (A) протекает на льюисовских центрах, а маршрут (B) - на бренстредовских центрах. При молекулярной адсорбции вояной пар, в основном тормозит превращение бутена-1 в бутен-2 (первый путь (A)), а в случае диссоциации водяного пара – приводит к увеличению изомеризации бутена-1 в

транс-бутен-2 (второй путь (B)).

В литературе [8] имеются предположения, что ацетон образуется из двух молекул этанола через взаимодействие промежуточной уксусной кислоты с карбонатно-карбоксилатным комплексом, с дальнейшим образованием ацетона:



Из предложенного механизма видно, что в продуктах реакции должна быть обнаружена уксусная кислота, а на поверхности катализатора – карбонатно-карбоксилатные фрагменты. Однако детальное рассмотрение накопленного к настоящему времени экспериментального материала показывает, что в рамках вышеуказанного механизма оказывается невозможным удовлетворительно объяснить следующие факты:

- в продуктах реакции не наблюдается образование уксусной кислоты;

- в присутствии водяного пара уменьшается количество карбонатно-карбоксилатного комплекса на поверхности катализатора;

- при образовании 1 молекулы ацетона не образуется 1 молекулы CO_2 , т.е. при 86.5%-ном выходе ацетона выход CO_2 составляет не более 5%.

С целью выявления путей образования ацетальдегида, этилена и ацетона на ZnO-CaO катализаторе из этанола нами были проведены серии экспериментов по совместному газофазному превращению этих продуктов.

Таблица 2. Исследование совместного превращения этанола с уксусной кислотой, ацетальдегида с этиленом и ацетальдегида с уксусной кислотой на ZnO-CaO катализаторе. ($P_{\text{H}_2\text{O}} = 20 \text{ кПа}; V_{\text{кат}} = 5 \text{ см}^3$)

T, °C	Выход продуктов реакции		
	CH_3COCH_3	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OOCCCH}_3$	CO_2
$C_2\text{H}_5\text{OH} : \text{CH}_3\text{COOH} = 2 : 1$			
300	1.1	3.1	0.2
350	4.3	5.8	1.4
400	8.2	10.2	3.2
$\text{CH}_3\text{CHO} : \text{C}_2\text{H}_4 = 2 : 1$			
300	2.0	0	0.91
350	11.8	0	2.0
400	26.4	0	5.7
$\text{CH}_3\text{CHO} : \text{CH}_3\text{COOH} = 2 : 1$			
300	0	0.2	0
350	1.5	0.5	1.1
400	2.1	1.0	2.4

Как видно из приведенных в таблице 2 данных, продуктами реакции совместного превращения этанола с уксусной кислотой являются этилацетат, ацетон и в небольших количествах этилен и углекислый газ. Видно, что катализатор $\text{ZnO-CaO}=9:1$ не проявляет высокую активность в реакции совместного превращения этанола и уксусной кислоты в ацетон (выход ацетона не превышает 10%), т.е. ацетон образуется не в результате взаимодействия этанола с промежуточными комплексами уксусной кислоты.

На основании ранее проведенных исследований предполагалось, что ацетон образуется через стадию комплексообразования ацетальдегида с этиленом. По-

этому представлял интерес изучение реакции совместного превращения ацетальдегида и этилена на катализаторе $\text{ZnO-CaO}=9:1$. Результаты этих исследований представлены в таблице 2. Видно, что в этой реакции ацетон образуется в достаточно больших количествах, а углекислый газ - в незначительных количествах, в то время как образование этилацетата вообще не наблюдалось. В то же время из таблицы 1 видно, что цинк-кальциевый катализатор проявляет практически незначительную активность в реакции образования ацетона, этилацетата и углекислого газа при совместном превращении ацетальдегида и уксусной кислотой.

Превращение этанола в ацетон в присутствии водяного пара можно представить следующим образом. Этanol в первой стадии превращается на бренстедовских центрах в ацетальдегид, а на льюисовских центрах - в этилен. Количество бренстедовских центров в присутствии водяного пара больше, чем льюисовских. Затем на поверхности катализатора из двух молекул адсорбированного ацетальдегида и этилена образуется комплекс, который распадается на 2 молекулы ацетона.

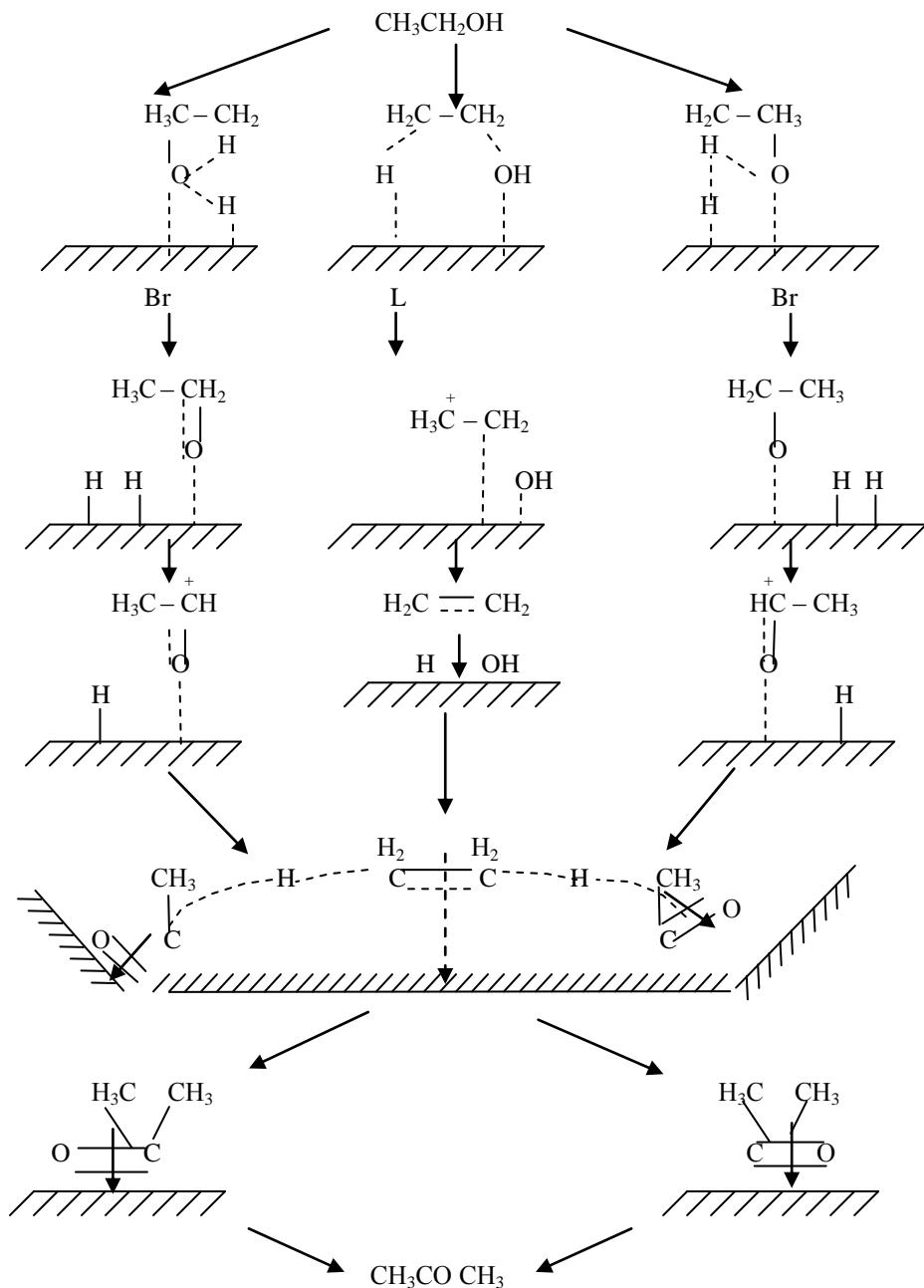


Рис. 2. Предполагаемый механизм превращения этанола в ацетон.

ЛИТЕРАТУРА

1. Райтер В.А. Проблема теории и практики исследований в области катализа. Киев: Наукова Думка. 1973.
2. Багирова Н.Н. // Процессы нефтехимии и нефтепереработки. 2006. № 4(21). С.43.
3. Patent USA. 6943270. 2005.

4. Аджамов К.Ю., Алхазов Т.Г. // 11. Всесоюзн.конферен. по механизму катализических реакций М., 1979. С.171.
5. Anikeev V. I., Yermakova A., Manion J. and Huie R. // The Journal of Supercritical Fluids. 2004. v.32. i.1-3. P.123.
6. Bussi J., Parodi S., Irigaray B. and Kieffer R. // Applied Catalysis A: General 1998. v.172. P.117.
7. Edvard C. Wanat, Balram Suman and Lan-ny D. Schmidt. // Journal of Catalysis. 2005. v.235. P. 18.
8. Багирова Н.Н. Автореферат дисс...канд. наук. АГНА. Баку. 2008. с.23.
9. Танабе К. Твердые кислоты и основания. / Под ред. Топчиева К.В. Москва: Мир.1973.С.184.

ETANOLUN $ZnO-CaO$ KATALİZATORU ÜZƏRİNĐƏ ÇEVİRİLMƏ YOLLARI HAQQINDA

N.N.Bağirova

$ZnO-CaO$ katalizatoru üzərində $\dot{I}Q$ -spektroskopik uzulu ilə su buxarının və ammiakin adsorbsiyası tədqiq olunub. Göstərilib ki, aşağı temperaturlarda su buxarı katalizator üzərində molekulyar formada, yüksək temperaturda isə – dissosiativ formada adsorbsiya olunur. Etalonun sirkə turşusu, asetaldehidin etilennən və asetaldehidin sirkə turşusu ilə birlidən çəvrilmə reaksiyaları tədqiq olunub. Alınan nəticələr göstərir ki aseton asetalhidin etilennən kompleks birləşməsinin alınması stadiyasının əmələ qəlir. Buten-1-in buten-2-yə izomerizasiya reaksiyası öyrənilib. Müəyyən edilib ki, sis-buten-2-in çıxımı su buxarsız yüksəkdir, bu da suyun Luis mərkəzlərində molekulyar adsorbsiyası ilə əlaqədərdir. Alınan nəticələr əsasında tədqiq olunan katalizator üzərində etanolun qaz fazasında çəvrilmə prosesin sxemi təklif olunub.

ON WAYS OF ETHANOL TRANSFORMATION INTO ACETONE OVER $ZnO-CaO$ CATALYST

N.N.Bagirova

In the work examines the adsorption of water steam and ammonia on the surface of $ZnO-CaO$ catalyst by infrared spectroscopy method. It found that water steam, at low temperatures is adsorbed on a catalyst surface in the molecular form while at higher temperatures in dissociative form. Reactions of joint transformation of ethanol with acetic acid, acetaldehyde with ethylene and acetaldehyde with acetic acid have been studied. The received results show that acetone is formed basically through a stage of complex formation of acetaldehyde with ethylene. Reaction of isomerization of butene-1 into butenes-2 has been analysed. It found that the yield of cis-butene-2 in the absence of water steam is greater which is possibly connected with molecular adsorption of water on Lewis centers. On the basis of obtained results the scheme of vapor-phase transformation of ethanol into acetone is offered on the studied catalysts.