

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО  
ОБРАЗОВАНИЯ «МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА»**

---

**Химический факультет**

*на правах рукописи*

**Никитина Мария Александровна**

**Конверсия 2,3-бутандиола на фосфатных  
катализаторах**

02.00.15 – кинетика и катализ

Диссертация

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

д.х.н., проф. Иванова И. И.

Москва - 2016

## Оглавление

1. Введение.....	5
2. Литературный обзор .....	9
2.1. 2,3-бутандиол, синтез и превращение.....	9
2.1.1. Синтез 2,3-бутандиола .....	11
2.1.1.1. Синтез из продуктов нефтепереработки .....	11
2.1.1.2. Ферментативный синтез 2,3-бутандиола .....	12
2.1.2. Продукты превращения 2,3-бутандиола .....	14
2.1.2.1. Получение бутадиена-1,3.....	16
2.1.2.2. Получение МЭК.....	20
2.2. Дегидратация 2,3-бутандиола.....	22
2.2.1. Общая схема.....	22
2.2.2. Механизм реакции.....	23
2.2.2.1. Кислотный механизм .....	23
2.2.2.2. Механизм дегидратации на твердых катализаторах.....	25
2.2.3. Кинетические и термодинамические особенности реакции .....	28
2.2.4. Катализаторы дегидратации 2,3-бутандиола.....	31
2.2.4.1. Оксиды металлов .....	31
2.2.4.2. Цеолиты .....	36
2.3. Фосфатные катализаторы.....	42
2.3.1. Синтез и структура фосфатов металлов p и d-элементов.....	44
2.3.2. Физико-химические свойства фосфатов .....	49
2.3.2.1. Кислотно-основные свойства .....	49
2.3.2.2. Пористость и поверхность.....	52
2.3.3. Каталитические свойства в процессах дегидратации спиртов .....	53
3. Экспериментальная часть.....	57

3.1.	Синтез катализаторов .....	57
3.1.1.	Фосфаты металлов.....	57
3.1.2.	Цеолитные материалы.....	59
3.1.3.	Оксидные системы .....	60
3.2.	Физико-химические методы исследования.....	60
3.2.1.	Рентгенофазовый анализ (РФА).....	60
3.2.2.	Элементный анализ .....	60
3.2.3.	Термогравиметрический анализ.....	61
3.2.4.	Адсорбционные измерения.....	61
3.2.5.	Термопрограммированная десорбция аммиака (ТПД NH <sub>3</sub> ).....	61
3.2.6.	ИК-спектроскопия .....	62
3.2.7.	Сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия .....	62
3.3.	Методология квантово-химических расчетов.....	63
3.4.	Каталитический эксперимент .....	63
3.5.	Характеристики используемых веществ .....	65
4.	Обсуждение результатов .....	67
4.1.	Основные закономерности дегидратации 2,3-бутандиола на фосфатных катализаторах 67	
4.1.1.	Кинетика реакции, последовательность образования продуктов на фосфатах.....	67
4.1.2.	Термодинамика реакции .....	69
4.1.3.	Квантово-химическое исследование дегидратации 2,3-бутандиола.....	73
4.1.3.1.	Изомеры 2,3-бутандиола.....	73
4.1.3.2.	Моделирование дегидратации в системе 2,3-бутандиол/[H <sup>+</sup> ].....	75
4.1.3.3.	Моделирование дегидратации в системе 2,3-бутандиол/ZrP.....	77
4.2.	Дегидратация 2,3-бутандиола на фосфатах металлов III-V групп.....	85
4.2.1.	Синтез фосфатов металлов .....	86
4.2.2.	Структура и текстура .....	87

4.2.3.	Кислотно-основные свойства .....	89
4.2.4.	Каталитические свойства .....	93
4.3.	Дегидратация 2,3-бутандиола на аморфных и кристаллических фосфатах циркония	98
4.3.1.	Синтез аморфных и кристаллических Zr-фосфатов.....	98
4.3.2.	Текстура образцов .....	103
4.3.3.	Кислотно-основные свойства .....	105
4.3.4.	Каталитические свойства.....	107
4.4.	Влияние условий дегидратации 2,3-бутандиола на Al- и Zr-фосфатных катализаторах	108
4.5.	Сравнение активности фосфатов с другими кислотными катализаторами дегидратации 2,3-бутандиола.....	113
4.5.1.	Цеолиты .....	113
4.5.2.	Оксиды.....	118
4.5.3.	Сравнение активности и селективности кислотных катализаторов.....	120
5.	Основные результаты и выводы .....	122
6.	Список сокращений .....	124
7.	Список литературы .....	125

# 1. Введение

## 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, и потребность в разработке биотехнологий будет расти [1-3].

Это в полной мере относится к процессу получения 2,3-бутандиола, который является продуктом переработки биомассы [1, 4-6]. 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 [7-10]. Бутадие-1,3 является мономером в производстве различных синтетических каучуков: полибутадиеновых, бутадие-1,3-стирольных, бутадие-1,3-нитрильных и др. [11-14].

Промышленные способы получения МЭК и бутадие-1,3 различны, но для обоих веществ в качестве источника сырья используют  $C_4$ -фракцию продуктов нефтепереработки. МЭК получают из *n*-бутилена через стадию образования 2-бутанола [7,8]. Основным способом получения бутадие-1,3 является экстракция из  $C_4$ -фракции пиролиза с использованием селективных растворителей [11,12]. Помимо этого, распространен способ получения бутадие-1,3 путем дегидрирования бутана и бутилена (Houdry-процесс). Для первого способа необходимы высокие пиролизные мощности, второй же способ производства диена требует высоких энергозатрат. В связи с этим, большое значение приобретает поиск альтернативных способов получения МЭК и бутадие-1,3. Это обуславливает актуальность данной работы, направленной на разработку способа каталитического синтеза МЭК и бутадие-1,3 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 [15-19]. Главным недостатком данных систем является их низкая селективность по бутадие-1,3 (для цеолитных катализаторов), высокая стоимость (редкоземельные оксиды), а также низкая стабильность каталитической активности во времени в результате быстрой дезактивации. Таким образом, поиск более дешевого и эффективного катализатора процесса дегидратации 2,3-бутандиола остается актуальной задачей.

К перспективным катализаторам дегидратации относятся фосфаты металлов III – V групп. Данные каталитические системы характеризуются высокой кислотностью и термостабильностью, они известны как эффективные катализаторы различных процессов, в том числе дегидратации спиртов и сахаров [20-22]. 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 МЭЖ 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.

Предложен способ селективного получения метилэтилкетона, основанный на газофазной дегидратации 2,3-бутандиола в проточных условиях в присутствии Al- или Zr-фосфатного катализатора. 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.

**Методология и методы диссертационного исследования** основаны на использовании комплекса современных экспериментальных и теоретических методов. Исследование механизма реакции проводили при помощи методов квантово-химического моделирования. Для получения каталитических материалов использовали методы осаждения, гидротермального синтеза, ионного обмена и изоморфного замещения. Физико-химические свойства материалов изучали методами рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализа, ИК-спектроскопии, термопрограммированной десорбции аммиака и низкотемпературной адсорбции азота. Для тестирования катализаторов применяли проточные и статические методы. Продукты реакции анализировали методами газо-жидкостной хроматографии и хромато-масс-спектрометрии.

### **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 B-, Al-, Zr-, Ti- и Nb-содержащих фосфатных катализаторов дегидратации 2,3-бутандиола;
- особенности превращения 2,3-бутандиола на B-, Al-, Zr-, Ti- и Nb-содержащих фосфатах;
- новый способ селективного получения метилэтилкетона.

### **Апробация результатов**

Основное содержание работы изложено в 5 печатных работах (из них 2 статьи, 1 патент РФ и 2 тезисов докладов). Материалы диссертации были представлены на 7-ой Всероссийской цеолитной конференции (Звенигород, 2015), XXXIII Всероссийский симпозиум молодых ученых по химической кинетике (Московская область, панс. Березки 2015).

**Степень достоверности результатов** проведенных исследований подтверждена публикацией научных результатов диссертационной работы в двух научных статьях, опубликованных в рецензируемых научных журналах, определенных Высшей аттестационной комиссией, а также в патенте РФ.

## 2. Литературный обзор

### 2.1. 2,3-бутандиол, синтез и превращение

В настоящее время биомасса является потенциальным универсальным источником всех основных энергоносителей — жидкости, газа, тепла и электроэнергии, так как топливо из биомассы доступно везде, где растут деревья и сельскохозяйственные культуры, а также перерабатываются продовольственные продукты и волокна. Источники биомассы более равномерно распределены в мире (по сравнению с нефтью и природным газом), и как возобновляемый источник биомасса является перспективным маршрутом для разработки низкоуглеродной экономики [1, 23].

Состав биомассы достаточно разнообразен, однако в качестве основных компонентов выступают целлюлоза (38-50%), гемицеллюлозы (23-32%) и лигнин (15-25%) [24-27]. Помимо этого, в составе также присутствуют липиды, белки, экстрактивные вещества, простые сахара, крахмалы, зола, вода, некоторые углеводороды и др. [24]. Методы переработки биомассы классифицируют на термо-химические и биохимические (Рисунок 1). Первые включают в себя процессы сжигания исходного вещества для получения тепловой энергии, газификации для получения синтез-газа и пиролиза (сжижения) с целью образования различных кислород-содержащих углеводородов и био-масел для перерабатываются в био-топливо. Пиролизные био-масла содержат кислоты, спирты, альдегиды, эфиры, кетоны, сахара, фенолы, фураны и др. [2, 24]

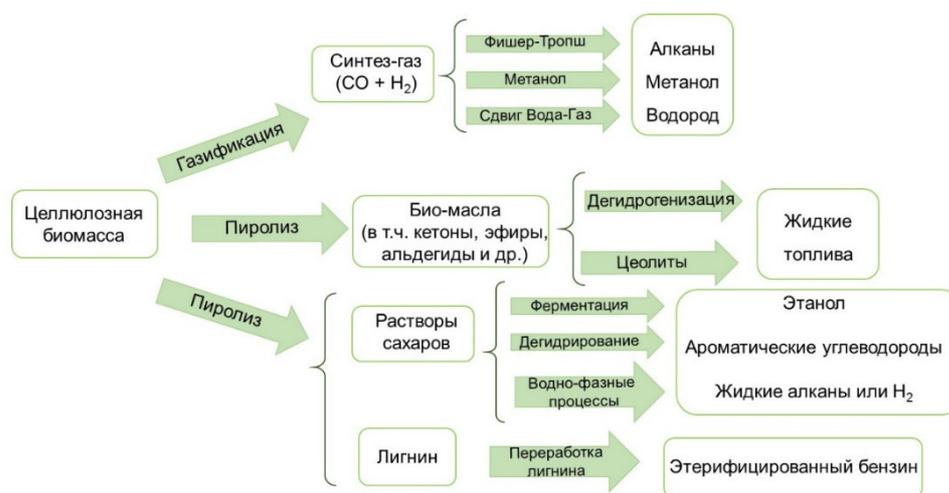


Рисунок 1. Основные направления переработки биомассы [24]

Биохимические методы подразумевают под собой процессы алкогольного брожения, анаэробного сбраживания и ацетонбутанольную ферментацию с участием различных микроорганизмов. Продуктами такой переработки становятся спирты и различные

кислород-содержащие соединения, включая кислоты, бутанол и ацетон. В результате ацетонобутанольной ферментации под действием микроорганизмов образуются уксусная и масляная кислота, этанол, бутанол, ацетон, изопропанол, а также диоксид углерода и водород. Ферментативная переработка сахаров представляет собой огромный интерес и значение. На данный момент помимо получения био-этанола и других био-топлив активно исследуется возможность получения индивидуальных соединений, которые в промышленности до сих пор выделяют из нефтяных фракций. В ряде случаев в ходе ферментативного получения этанола в зависимости от вида микроорганизмов происходит параллельное образование различных гликолей, таких как 1,3-пропандиола, 2,3-бутандиола (2,3-БД) или их изомеров [24, 26].

Производство бутандиола представляет особый интерес, т.к. его получение не ограничено наличием только глюкозы. Переработка биомассы в результате приводит к получению моносахаров – пентоз и гексоз. Гексоза (в основном глюкоза) достаточно легко и активно ферментируется, тогда как путей переработки пентоз (в большинстве – ксилозы) на данный момент не так много [5]. Ферментация ксилозы в присутствии *Klebsiella oxytoca* ATCC 8724 (*Klebsiella pneumoniae* и *Aerobacter aerogenes*) приводит к прямому образованию 2,3-бутандиола в качестве основного продукта. Помимо этого, в литературе представлены результаты селективного синтеза 2,3-бутандиола из арабинозы и глицерина [28]. 2,3-бутандиол сам по себе не является конечным продуктом, а представляется сырьем для таких промышленно важных соединений как метилэтилкетон (МЭК) и бутадиен-1,3 [29, 30]. На данный момент синтез этих веществ связан с использованием нефтяной фракции C<sub>4</sub>, и био-бутандиол может стать дешевым альтернативным «зеленым» сырьем.

2,3-бутандиол представляет собой прозрачную вязкую жидкость без запаха. В природе существуют 3 формы изомеров 2,3-бутандиола: D-(-), L-(+) и мезо-форма (Рисунок 2а) [5, 30- 32].

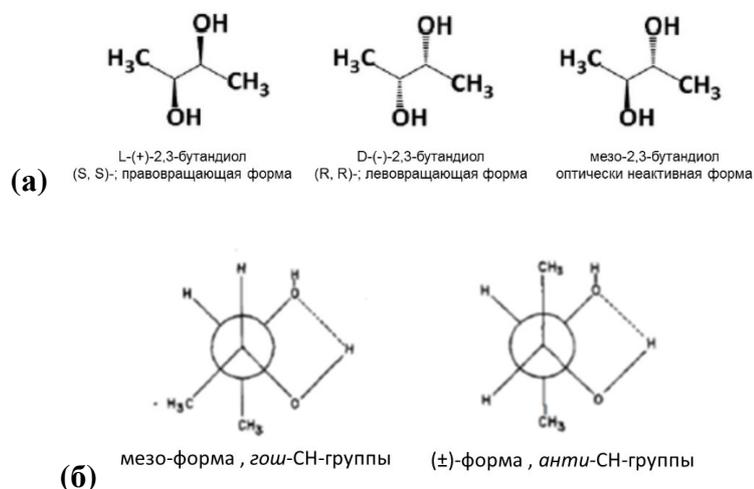


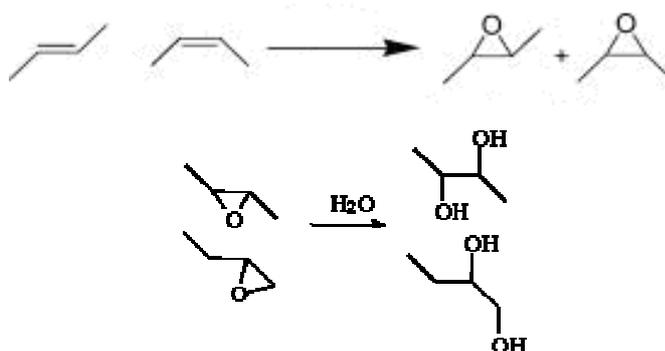
Рисунок 2. Стереизомеры 2,3-бутандиола (а); *анти* и *гош* формы 2,3-бутандиола (б)

Мезо и ( $\pm$ ) изомеры существуют в *gosh*-конформациях относительно гидроксильных групп, т.к. в этих конформациях происходит образование прочных водородных связей (рис. 4б). Наиболее устойчива *gosh*-форма для оптических изомеров, т.к. в этом случае метильные группы находятся в *анти*-положениях относительно друг друга, тогда как для мезо формы метильные группы находятся в *gosh*-конформации [5]. Помимо этого, существуют еще 3 структурных изомера 2,3-бутандиола в зависимости от положения ОН-группы – 1,2-, 1,3- и 1,4-бутандиолы.

### 2.1.1. Синтез 2,3-бутандиола

#### 2.1.1.1. Синтез из продуктов нефтепереработки

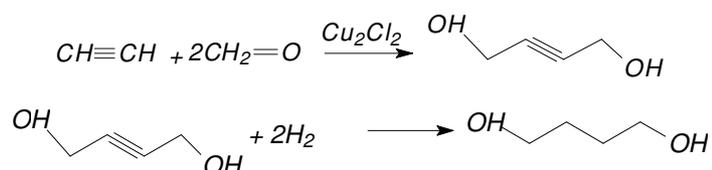
В промышленности до сих пор основной метод синтеза бутандиолов связан с использованием бутенов и их оксидов [33]. Промышленную схему производства 2,3-бутандиола можно представить в следующем виде:



Исходные бутилены выделяют из бутан-бутиленовой фракции или получают в ходе дегидрирования бутана. Окисление алкенов проводят с использованием различных окислителей и катализаторов. В качестве последних выступают Au/TiO<sub>2</sub> +TS-1, (Bu<sub>4</sub>N)<sub>4</sub>SiW<sub>10</sub>O<sub>36</sub>, Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, OsO<sub>4</sub> и др. [34-39] В качестве окислителей используют молекулярный кислород, смеси окисей азота с озоном, перекись водорода и органические перекиси, такие как третбутилгидропероксид (ТБГП) и этилбензолгидропероксид (ЭБГП). Молекулярный кислород редко используется в промышленности, т.к. из-за высокой активности окислителя селективность по бутилен оксиду относительно низкая. Наиболее распространены перекись водорода и органические перекиси, т.к. окисление проходит в более мягких условиях и с высокими выходами по целевому продукту [34,35]. Использование органических перекисей в последнее время стало перспективным, т.к. данные соединения являются побочными продуктами в ряде ключевых промышленных процессов.

Вторая стадия синтеза 2,3-бутандиола – гидратация эпоксидов - зачастую не вызывает сложностей, т.к. эпоксиды легко гидролизуются в кислой среде [40].

1,2-бутандиол в промышленности получается так же, как и 2,3-диол, только с использованием соответствующих изомеров бутилен оксида и бутена. 1,3-бутандиол чаще всего получают каталитическим гидрированием соответствующего альдоля на Ni-Ренея. Широкое применение получил 1,4-бутандиол (для производства тетрагидрофурана). Первый синтез 1,4-бутандиола из ацетилен и формальдегида был проведен Реппе [41].



Позже компания Lyondell начала использовать технологию, где в качестве сырья выступает пропилен оксид. Его превращают в аллиловый спирт, который на втором этапе гидроформируют в 4-гидроксibuтиральдегид. Гидрирование последнего даёт 1,4-бутандиол [42]. В 90-х годах XX века появилось множество технологий производства малеинового ангидрида, кислоты и эфира из бутана. Исходя из этого малеиновый ангидрид стал перспективным сырьем для синтеза диола. Ангидрид превращают в метиловый эфир, после чего гидрируют до 1,4-бутандиола [43, 44].

#### 2.1.1.2. Ферментативный синтез 2,3-бутандиола

Производство 2,3-БД в присутствии микроорганизмов имеет более чем столетнюю историю. Впервые процесс был исследован в 1906 году [30]. На первых этапах основной бактерией в данном процессе являлась *Klebsiella pneumonia* (раннее название – *Aerobacter aerogenes* или *Klebsiella aerogenes* [45]). Нехватка стратегического бутадиена во время Второй мировой войны стимулировало интенсивные исследования в области брожения бутандиола, результатом которых стали пилотные установки для производства диола и его переработки в бутадиен. Разработка была прекращена, так как стали доступны менее дорогие на тот момент способы производства бутадиена из нефти. В 1970-х годах, долгосрочные перспективы роста цен на нефть возродили интерес к производству 2,3-БД из биомассы, особенно в США (Voloch и др., 1985), в настоящий момент, ферментативное производство 2,3-диола привлекло большое внимание в Китае [5].

Достаточно большое количество бактерий способно перерабатывать сахара и многоатомные спирты в 2,3-бутандиол: *Aeromonas hydrophila*, *B. Subtilis*, *E. aerogenes*, *K.*

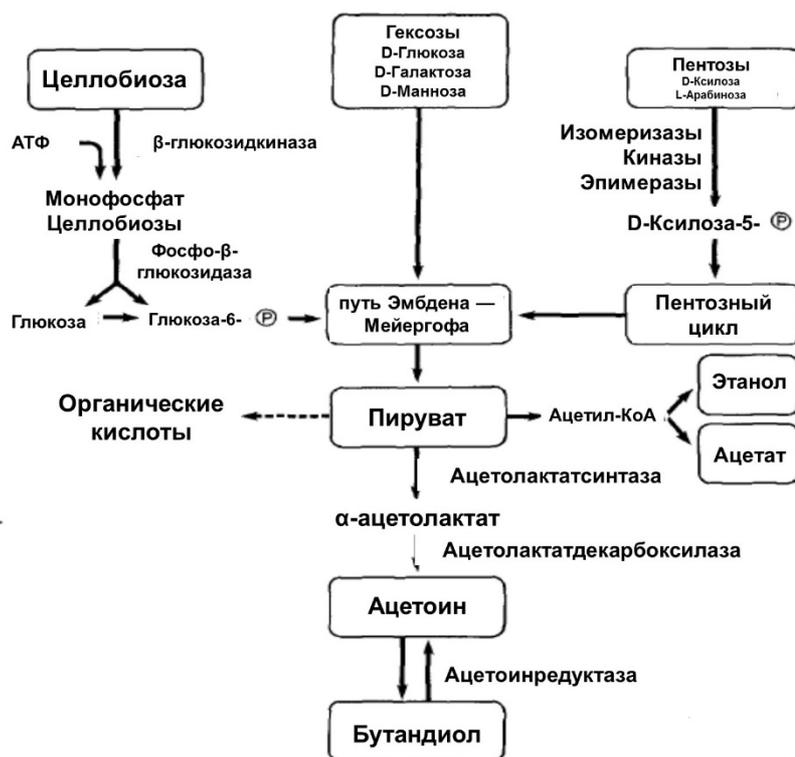
*Pneumonia* (или *Aerobacter aerogenes*), *K. oxytoca*, *Lactobacillus brevis*, *Lactobacillus casei*, , *Diacetylactis*, *Leuconostoc lactis*, *Cremoris*, *Oenococcus oeni*, *Pediococcus pentosaceus*, *Serratia marcescens*, *B. Polymyxa* , *Klebsiella terrigena*, *Streptococcus faecalis*, *Enterobacter cloacae*, *Bacillus licheniformis*, *Aerobacter indologenes*, ризобактерия *Pseudomonas chlororaphis* Об и морские водоросли *Chlamydomonas perigranulata*. [5, 30, 31]

Неоспоримое первенство принадлежит *K. Pneumonia*, *K. oxytoca* и *B. Polymyxa* (или также *P. Polymyxa*) [27, 30, 31]. *K. Pneumonia* и *B. Polymyxa* использовались в пилотных испытаниях процесса синтеза 2,3-бутандиола в 40-х годах в Канаде. Другая многообещающая технология основана на использовании бактерии *E. aerogenes*, в аэробных условиях она работает очень схоже с *K. oxytoca*.

*Klebsiella pneumonia* и *K. oxytoca* – микроорганизмы, распространённые для ферментативного получения 2,3-бутандиола в частности, из-за очень широкого спектра исходных субстратов – глюкоза, манноза, ксилоза, арабиноза, целлобиоза и лактоза [30]. Помимо этого, эти бактерии широко распространены в природе и устойчивы в различных природных условиях, и их относительно легко культивировать. *Klebsiella sp.* способна производить 2,3-бутандиол более чем в двукратном количестве по сравнению с *P. Polymyxa*. *Klebsiella sp.* и *Enterobacter sp.* входят в одно семейство *Enterobacteriaceae*, и основным продуктом их метаболизма являются L(+)- и мезо-стереоизомеры 2,3-БД [31]. Побочно образуются ацетон, молочная кислота, этанол и глицерин. Особенностью данных микроорганизмов является их неспособность перерабатывать полисахариды, а также их патогенность, которая может ограничивать объемы и масштабы производства.

*B. polymyxa* - одна из немногих бацилл, способная к анаэробному росту. Помимо этого, она способна селективно производить D-(-)-изомер 2,3-бутандиола, который впоследствии может использоваться как антифриз [46]. Другим важным фактором является возможность переработки полисахаров, что значительно расширяет область их применения и облегчает масштабное производство. Основными продуктами переработки становятся 2,3-бутандиол и этанол (практически в равном соотношении). Однако *B. Polymyxa* неустойчива к внешней среде, и ее достаточно сложно культивировать.

Метаболизм всех описанных микроорганизмов предполагает прохождение пути Эмбдена — Мейергофа — Парнаса (гликолиз), т.е. окислительное превращение молекулы глюкозы в 2 молекулы пировиноградной кислоты [27, 31, 47]. Процесс состоит из цепи последовательных ферментативных реакций и сопровождается запасанием энергии в форме АТФ и НАДН. Упрощенная схема метаболизма бактерии *K. pneumonia* представлена ниже (Рисунок 3).



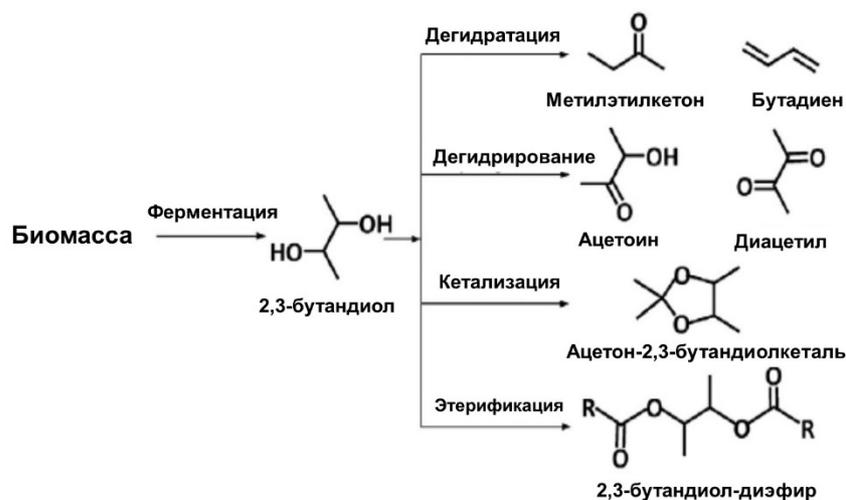
**Рисунок 3. Упрощенная схема метаболизма сахаров для *Klebsiella pneumoniae* [27]**

Побочными продуктами процесса являются этанол и уксусная кислота. В случае если исходный субстрат – пентоза, то метаболизм проходит по совмещенному пентозофосфатному пути и пути Эмбдена — Мейергофа. Пируват становится ключевым соединением всего пути, из него под последовательным действием ацетолактатсинтетазы и ацетолактатдекарбоксилазы образуются α-ацетолактат и ацетоин, соответственно. После чего в ходе восстановления ацетоина (ацетоинредуктаза) образуется целевой 2,3-бутандиол. В аэробных условиях получение 2,3-бутандиола становится невозможным, т.к. в присутствии кислорода ацетолактатсинтаза становится неактивной, и под действием пируватдегидрогеназы (которая не образуется в анаэробных условиях) пирувиноградная кислота превращается в ацетил-СоА [30].

### 2.1.2. Продукты превращения 2,3-бутандиола

2,3-бутандиол – вещество, которое имеет важное значение в производстве растворителей, мономеров синтетических каучуков, фармацевтической, пищевой и косметической промышленности (Рисунок 4). Снижение стоимости производства 2,3-БД является важной задачей на сегодняшний день. Главной проблемой производства бутандиола из биомассы является побочное получение целого ряда продуктов, очистка от которых увеличивает себестоимость диола. Увеличение производительности по диолу может достигаться тщательным

подбором условий проведения процесса, усовершенствованием реакторов и поиском более селективных бактерий [30,31].



**Рисунок 4. Пути переработки биомассы через 2,3-бутандиол [30]**

Наибольший интерес данный реагент вызывает в качестве исходного сырья для синтеза МЭК и бутадиена-1,3 [7-14]. Именно производство последнего стимулирует поиск дешевых путей синтеза 2,3-БД. Бутадиен является одним из основных мономеров, используемых для производства синтетических каучуков [48]. На производство синтетических каучуков расходуется более 70% производимого в мире каучука, причем в последние годы потребность в бутадиене возрастает, и в настоящее время на мировом рынке наблюдается дефицит этого продукта. Поэтому проблема увеличения производства бутадиена приобрела исключительную важность.

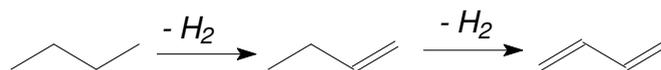
Метилэтилкетон широко используется в качестве растворителя различных лакокрасочных материалов, клеев, а также для депарафинизации смазочных масел и обезмасливания парафинов. Помимо этого, метилэтилкетон является промежуточным продуктом в производстве метилэтилкетон пероксида. Производство МЭК связано с использованием бутенов, что делает его зависимым от цен на нефть и нефтепродукты [8-10].

В России основным сырьем для получения C<sub>4</sub>-мономеров, таких как бутадиен-1,3, а также для производства алкилатов в качестве высокооктановой добавки, является бутан-бутиленовая фракция (ББФ). Фракцию получают на центральных газодифракционирующих установках (ЦДФУ) при разделении широкой фракции легких углеводородов (ШФЛУ), которая поставляется на нефтехимические заводы с предприятий по переработке попутных нефтяных газов (ПНГ).

### 2.1.2.1. Получение бутадиена-1,3

**Выделение бутадиена из C<sub>4</sub> – фракции пиролиза** является наиболее распространенным процессом получения диена. Бутадиен является побочным продуктом крекинга парафиновых углеводородов (этана, пропана, бутана и др.). При температурах 790-830°C продуктами термического крекинга являются водород, этилен, пропилен, бутадиен, бензол, толуол и др. В соответствии с этим способом бутадиен выделяют из C<sub>4</sub> – фракции пиролиза экстрактивной ректификацией с использованием ацетонитрила (процессы Sell, JSR), диметилформамида (процесс Nirron Zeon), N-метилпирролидона (процесс BASF) в качестве селективных растворителей. Эта технология является наиболее экономичной и распространенной - по ней производят более 90 % всего получаемого в мире бутадиена [11-14].

**Дегидрирование бутана и бутиленов** Помимо пиролизного способа бутадиен также получают из бутана двух- и одностадийным каталитическим дегидрированием на различных алюмо-хромовых катализаторах при температуре 500 - 650°C.



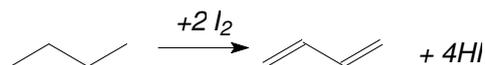
Для данной реакции существует ограничение степени превращения условиями равновесия [12, 13, 41, 49-51]. При повышении температуры процесса равновесие реакции смещается в сторону образования олефинов и диенов, однако, при температурах 500-550°C происходит крекинг и изомеризация алканов. Поэтому процесс дегидрирования алкенов ведут при температурах ниже, чем термодинамически оптимальные, что сказывается на выходе целевого продукта – на практике он значительно ниже рассчитанной равновесной концентрации. Для достижения высокой селективности по бутадиену необходимо проводить процесс при пониженных парциальных давлениях реакционных газов за счет применения перегретого водяного пара или вакуума. Кроме того, реакция сильно эндотермична и требует значительного подвода тепла.

Дегидрирование бутана до бутена проводят при температурах 565-580°C в кипящем слое катализатора (оксид хрома на оксиде алюминия). Получающиеся бутены выделяют экстрактивной ректификацией и дегидрируют с выходом бутадиена около 60%.

Одностадийное получение бутадиена из бутана было разработано в США фирмой “Houdry” (Houdry-процесс). Реакцию проводят при 590-625°C и 0,11-0,22 атм. в присутствии алюмохромового катализатора (18-30% хрома). Конверсия бутана в данном процессе составляет ~20%, выход бутадиена – 50-55%. Равновесный выход бутадиена также увеличивается при повышении температуры и уменьшении парциального давления бутана [52].

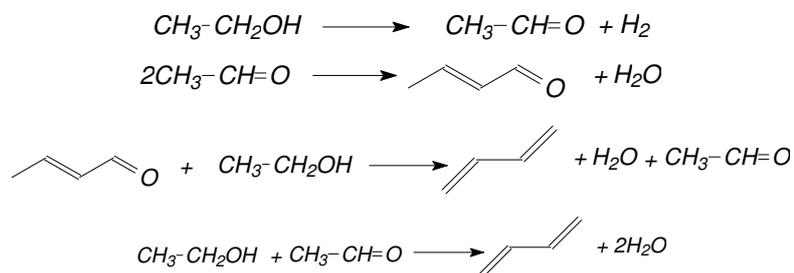
Можно отметить, что большинство процессов получения бутадиена дегидрированием обладают целым рядом серьезных недостатков, связанных в первую очередь с высокими энергозатратами, низкими выходами продуктов, быстрой дезактивацией катализаторов, сложностями в отделении продукта от непрореагировавшего сырья.

**Окислительное дегидрирование н-бутана и н-бутенов** В случае окислительного дегидрирования бутана и бутенов равновесие реакции смещено в сторону образования продуктов, что позволяет проводить реакцию уже при 480°C [41]. В качестве основных промышленно важных процессов выделяют йодное дегидрирование бутана:



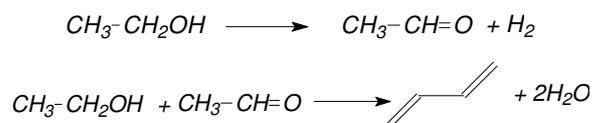
В случае йодного дегидрирования выделяющийся водород полностью связывается в виде HI, что приводит к увеличению равновесного выхода бутадиена. Образующийся HI необратимо связывается в зоне реакции оксидами щелочных металлов с образованием иодидов MI<sub>2</sub> [50, 53, 54]. Выходы и селективности по целевому продукту составляют 70-90%, что позволяет избежать рециклизации непрореагировавшего сырья.

**Синтез по Лебедеву** Синтез бутадиена из этанола в промышленности осуществлялся в одну или в две стадии. Одностадийным способом синтеза бутадиена из спирта является способ С. В. Лебедева [11, 41, 52, 55-62]. По методу Лебедева спирт непосредственно превращается в бутадиен при пропускании его паров при 400—500°C над катализатором, обладающим одновременно дегидрирующим и дегидратирующим действием. На основе данного процесса в СССР было создано первое в мире промышленное производство синтетического каучука. Выход целевого продукта в таком процессе составляет примерно 60%. Основной проблемой в данном случае является низкая селективность по бутадиену из-за образования побочных продуктов. При превращении спирта в соответствующий диен протекают следующие реакции:



Для синтеза бутадиена в одну стадию с протеканием реакций дегидрирования, конденсации и дегидратации в качестве катализатора используют многофункциональные каталитические системы. В большинстве случаев в основе таких материалов лежат оксиды различных металлов.

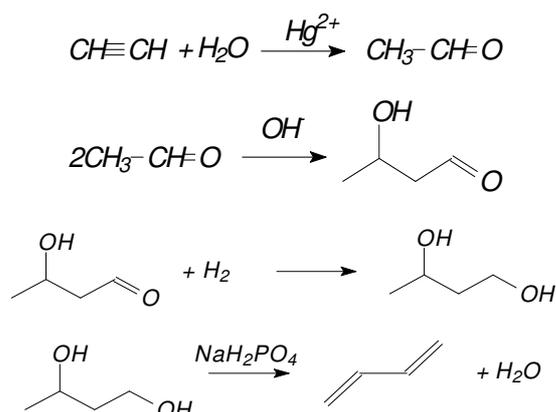
**Синтез по Остромысленскому** Другим методом получения бутадиена из этанола был способ И.И. Остромысленского, предложенный в 1915 году, и позднее реализованный в промышленности в США [11, 41, 63, 64]:



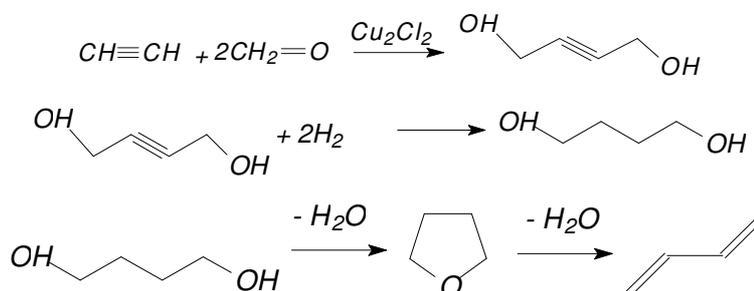
Первую стадию дегидрирования этанола проводят при 250-300°C в присутствии медного катализатора. Выход альдегида составляет ~30-40%. Вторую стадию процесса проводят при атмосферном давлении и температурах 330-350°C. Реакция конденсации спирта и альдегида проходит через стадию образования кротонового альдегида. Данный промышленный способ получения бутадиена широко использовался в США в послевоенный период, однако в настоящее время заводы, использовавшие этот процесс, стали нерентабельны.

**Синтез бутадиена из ацетилена** Выделяют два метода синтеза бутадиена из ацетилена – через альдоль (альдольный метод) [11, 41, 52] и через бутандиол [11, 41].

Альдольный метод осуществляют в четыре стадии:

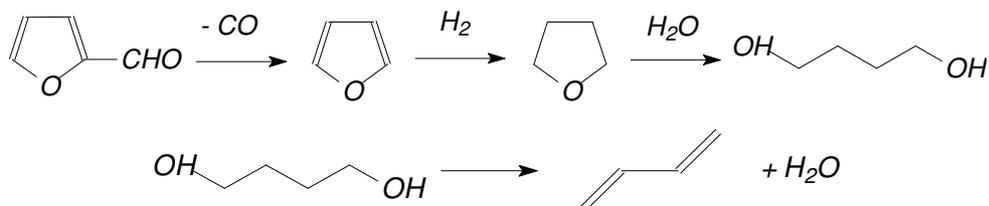


Впоследствии был предложен другой способ синтеза бутадиена из ацетилена с участием формальдегида. В основе данного метода лежит синтез бутандиола по методу Реппе:

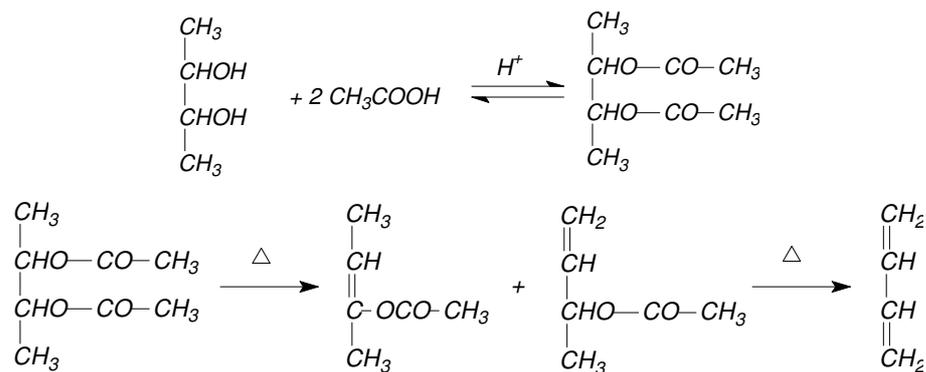


Метод Реппе был предложен для синтеза бутадиена для уменьшения расхода ацетилена в качестве исходного реагента, однако из-за многостадийности и сложности осуществления технологии, не получил широкого распространения [41].

**Синтез бутадиена из бутандиола** Стадия дегидратации бутандиола присутствует в обоих методах получения бутадиена из ацетилена, поэтому некоторые авторы особо выделяют способ получения диена дегидратацией диола (гликольный метод). В 1942 году была опубликована работа по переработке крахмала в бутадиен через стадию дегидратации бутандиола [11]. В ходе гидролиза растительного сырья получают фурфурол, который затем последовательно превращают в бутандиол через стадию образования ТГФ (процесс фирмы Quaker Oats) [41]. Полученный гликоль преобразуют в бутадиен:



Основной проблемой синтеза бутадиена из бутандиолов является неполная дегидратация бутиленгликоля. Образование метилэтилкетона блокирует дальнейшую дегидратацию до бутадиена. Решением проблемы стал способ получения бутадиена пиролизом диацетата 2,3-бутиленгликоля [5, 11, 65, 66]:



Бутандиол в ходе реакции этерификации с уксусной кислотой превращают в сложный эфир. На последующих стадиях происходит расщепление диацетата 2,3-бутиленгликоля с образованием бутадиена. Такой способ синтеза диена позволяет проводить реакцию при высоких конверсиях (до 90%), однако требует значительных энергозатрат.

\*\*\*

Таким образом, следует отметить, что существующие методы синтеза бутадиена имеют целый ряд недостатков и ограничений. Промышленный процесс выделения бутадиена из С<sub>4</sub>-фракции пиролиза связан с нехваткой пиролизных мощностей. Дегидрирование и окислительное дегидрирование бутана и бутиленов ограничено высокими энерго- и теплотратами, а также низкими выходами по целевому продукту. Синтез диена по методу Лебедева уже достаточное время не практикуют, и только в последние несколько лет появились попытки воссоздать данную технологию на новых более эффективных катализаторах. Однако

данный процесс связан с большими трудностями из-за большого количества побочных продуктов на разных стадиях реакции. Синтез по методу Остромысленского на данный момент не находит применения из-за отсутствия больших количеств доступного ацетилена.

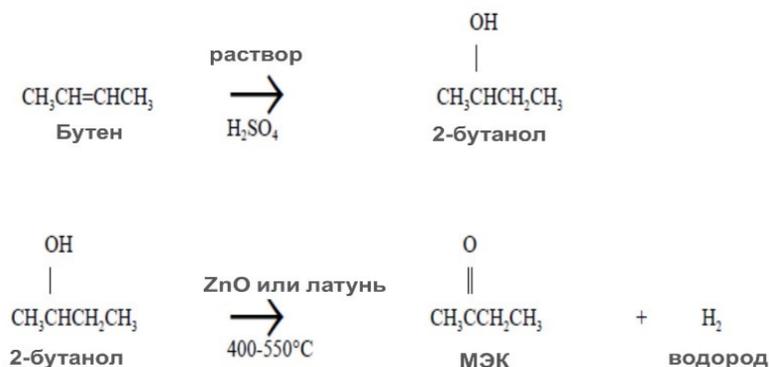
Дегидратация гликолей представляет собой также только развивающуюся технологию синтеза бутадиена, однако главными достоинствами такого процесса является дешевое сырье и возможность проводить процесс при относительно невысоких температурах. Дальнейшая разработка данной технологии безусловно является перспективной и позволит значительно снизить себестоимость целевого продукта.

#### 2.1.2.2. Получение МЭК

Главные области потребления МЭК – защитные покрытия (60%) и клеи (15%), где он используется в качестве растворителя. Метилэтилкетон применяют также для каучуковых цементов и для природных и синтетических смол. Также он является предпочтительным растворителем для экстракции смазочного масла и используется для печатных красок [7-10]. Помимо этого, метилэтилкетон пероксид (прямое производное МЭК) – распространенный отвердитель полиэфирных смол. В промышленности МЭК получают следующими методами:

- двухстадийным способом из бутенов,
- окислением бутана,
- окислением бутена,

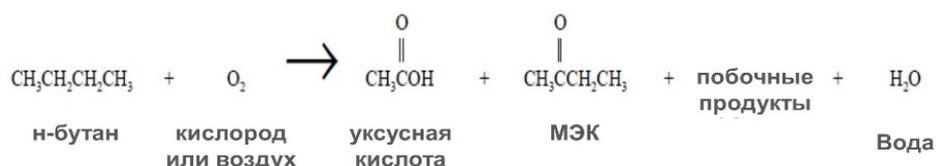
**МЭК из бутенов и бутанола-2** Двухстадийный синтез МЭК из бутенов через стадию образования бутанола-2 – самый распространённый на сегодняшний день метод в промышленном масштабе. Первая стадия процесса предполагает гидратацию бутена-2 до бутанола-2. Реакцию обычно проводят в кислой среде, в качестве катализатора выступает серная кислота. На второй стадии происходит газофазное дегидрирование вторичного спирта до целевого кетона [67, 68]:



В качестве катализаторов второй стадии применяют оксид меди или латунь, кроме того могут использоваться чистые медь, цинк и бронза. Максимальная концентрация МЭК в реакционной смеси достигается при 350°C с выходом 85-90%. В среднем срок жизни катализаторов данного процесса составляет несколько лет с учетом окислительной регенерации каждые 3-6 месяцев [69, 70].

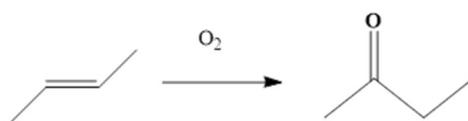
Описанный процесс протекает при атмосферном давлении, однако существуют и жидкофазное дегидрирование бутанола-2 до МЭК [69]. Исходный спирт смешивают с высококипящим растворителем, содержащим суспензию мелко измельченного катализатора – никеля Ренея или  $\text{Cu}(\text{CrO}_2)_2$ . Реакцию проводят при 150°C и атмосферном давлении, что позволяет легко отделять образующийся МЭК от жидкой реакционной смеси. Данный процесс обычно характеризуется увеличением выхода МЭК (до 95%), более простой технологией разделения продуктов, а также увеличением сроков использования катализаторов и снижением энергозатрат.

**Окисление н-бутана** МЭК также может быть побочным продуктом жидкофазного окисления бутана до уксусной кислоты. Процесс проводят при температурах 150-225°C и давлении около 55 атмосфер [67]. Условия необходимо контролировать, чтобы избежать образования побочных продуктов или смещения реакции в сторону образования уксусной кислоты:



Побочно могут также образовываться этанол, этилацетат, пропионовая и муравьиная кислоты. В качестве катализаторов процесса используют ацетаты кобальта, магния и хрома. После отгонки побочных продуктов уксусную кислоту передают на установку по получению уксусного ангидрида. Данный процесс имеет множество преимуществ, т.к. по сути продуктами реакции являются 2 целевых продукта, однако стоимость процесса сильно варьируется в зависимости от цен на исходный бутан.

**Окисление бутена-2** Способ прямого окисления олефинов до кетонов был разработан в США компанией Catalytica, Inc. В 1986 году. МЭК стало возможным получать в ходе окисления н-бутенов при 85°C и 7 атмосферах [67, 69, 70]. Процесс является экологически чистым и энергетически незатратным.



В качестве катализаторов используется хлорид палладия  $\text{PdCl}_2$ , а также сульфаты железа и палладия. Показатели процесса достаточно высокие – 95% конверсия бутена и 85% селективность по МЭК, однако данная технология также зависит от цен на нефтяном рынке.

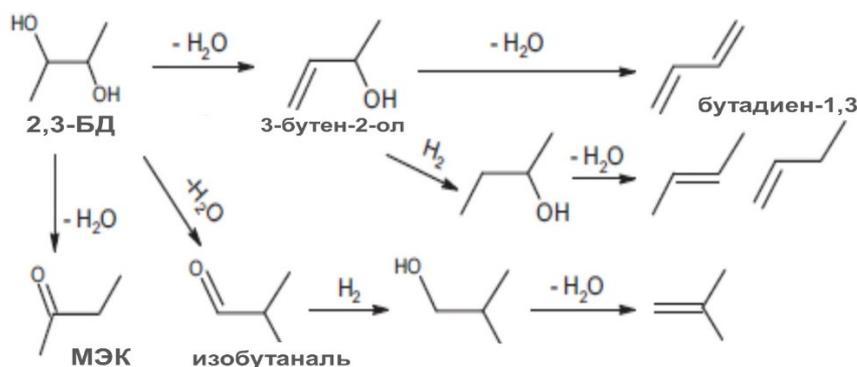
\*\*\*

В настоящее время в промышленности доминирует процесс производства метилэтилкетона каталитической дегидратацией бутанола-2 на цинк-оксидных или латунных катализаторах. (88% общемирового производства МЭК), что обусловлено высокой селективностью данного процесса (селективность по кетону достигает 95%). Однако для большинства компаний главной задачей на сегодняшний момент является поиск альтернативных технологий, которые позволят получать МЭК, не ориентируясь на нефтяной рынок. Подобные технологии, основанные на использовании продуктов переработки биомассы в последнее время становятся все более востребованными.

## 2.2. Дегидратация 2,3-бутандиола

### 2.2.1. Общая схема

2,3-бутандиол, полученный прямой переработкой биомассы, является дешевым исходным сырьем для производства МЭК, бутадиена и др. Схема реакции дегидратации 2,3-бутандиола и основные продукты процесса приведены на Рисунке 5 [71]. Несмотря на перспективность технологии, мнения на счет реальной возможности синтеза бутадиена из диола разделились, т.к. очевидным был факт образования МЭК, как основного продукта дегидратации. Образование кетона необратимо, и дальнейшее превращение в диен становится невозможным [11].



**Рисунок 5. Схема конверсии 2,3-бутандиола**

Дегидратация диолов может идти по двум направлениям:

- отщепление 1 молекулы воды с образованием кетонов, альдегидов и ненасыщенных спиртов,
- последовательное отщепление 2 молекул воды с образованием диенов,

Также возможен третий путь с отщеплением 1 молекулы воды с образованием циклических эфиров, который более свойственен диолам с ОН-группами на концевых атомах углерода (1,4-бутандиол в ТГФ) [72, 73]. Кислотная дегидратация двухатомных спиртов изучена достаточно давно, особенно в рамках пинаколиновых перегруппировок [74]. Дегидратация 2,3-бутандиола протекает аналогично – при кислотном отщеплении 1 молекулы воды происходит образование карбокатиона, который в последствие превращается в изобутановый альдегид или 2-метилпропаналь (метильный сдвиг), метилэтилкетон (гидридный сдвиг) или ненасыщенный спирт. После чего возможно отщепление второй молекулы воды от молекулы спирта с образованием диена, а также реакции альдольной конденсации кетона и альдегида между собой или с исходным 2,3-бутандиолом с образованием диоксоланов.

## 2.2.2. Механизм реакции

### 2.2.2.1. Кислотный механизм

Наиболее изучен механизм для 2-метил-2,3-бутандиола, однако считается, что он аналогичен и для других субстратов. [74]. В кислой среде на первой стадии процесса происходит образование иона оксония (протонирование гидроксильной группы). Общий механизм образования основных продуктов реакции дегидратации 2,3-бутандиола в кислой среде приведен на Рисунке 6.

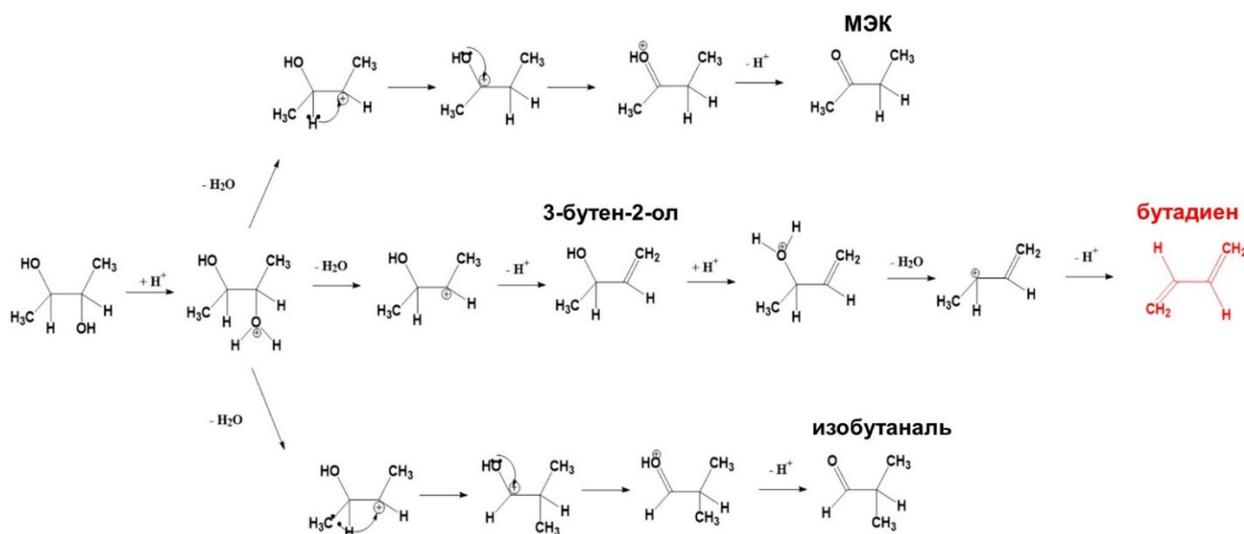
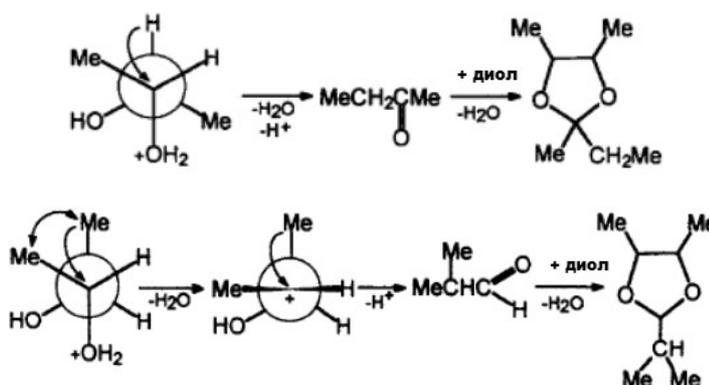


Рисунок 6. Механизм дегидратации 2,3-бутандиола

Один из целевых продуктов – бутадиен-1,3 – получается в ходе последовательного отщепления 2 молекул воды (механизм кислотной дегидратации) с образованием 3-бутен-2-ола в качестве промежуточного продукта. Ненасыщенный спирт также является важными промежуточным веществом в производстве лекарственных средств, парфюмерии и агрохимикатов [18, 19, 73].

Пинаколиновая перегруппировка впервые была исследована Фиттингом [74]. Это катализируемая кислотами дегидратация диолов с 1,2-сдвигом гидрида аниона с образованием карбонильных соединений [17]. Механизм перегруппировки исследован достаточно подробно. В простейшем случае в качестве промежуточного соединения при дегидратации 1,2-диола образуется карбокатион, в котором происходит 1,2-миграция алкильной группы с образованием протонированной формы карбонильного соединения. Перегруппировка завершается отщеплением протона оксониевого катиона. Во многих случаях реализуется концертный механизм без образования карбокатиона в качестве промежуточной частицы. В этом случае отщепление воды происходит из протонированной формы диола с анхимерным содействием мигрирующей группы.

В данном процессе также есть возможность образования тяжелых продуктов конденсации при взаимодействии продуктов дегидратации с исходным диолом (Рисунок 7).



**Рисунок 7. Конденсации 2-метилпропаналя и МЭК с 2,3-бутандиолом [15]**

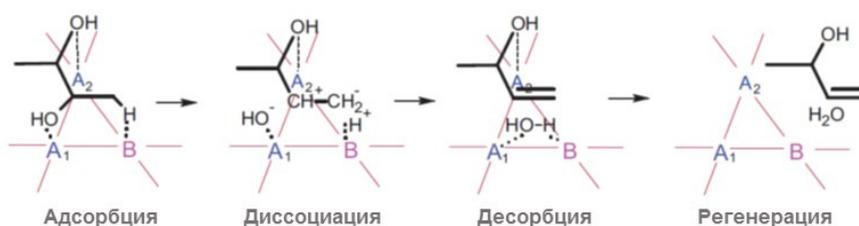
В работе [15] представлен пример образования C<sub>8</sub>-диоксоланов при взаимодействии альдегидов и кетонов с 2,3-бутандиолом. Авторы исследовали реакцию дегидратации 2,3-бутандиола в различных условиях и отметили значительное образование диоксоланов при протекании процесса в статическом реакторе. Такое явление вполне закономерно, т.к. в условиях реактора периодического действия увеличивается время контакта исходного реагента с образующимися продуктами, что приводит к образованию вторичных продуктов конденсации.

### 2.2.2.2. Механизм дегидратации на твердых катализаторах

Реакции дегидратации диолов катализируются различными кислотами. Безусловно большой интерес и значение представляет разработка процесса при участии твердых кислот. Использование жидких кислот, таких как серная, фосфорная и др. затрудняет отделение целевых продуктов, и катализатор фактически становится невозобновляемым. Помимо этого, в таких условиях процесс является неэкологичным и приводит к коррозии оборудования. Важным вопросом остается понимание протекания реакции на поверхности твердых катализаторов, так как это поможет понять зависимости селективности процесса от типа катализатора. Работ по следованию механизма реакции дегидратации 2,3-бутандиола на твердофазных системах не так много, однако есть примеры дегидратации других гликолей [75-80].

Авторы [19, 80-82] исследовали селективную дегидратацию 2,3-бутандиола, 1,3-бутандиола и 1,4-бутандиола до соответствующих ненасыщенных спиртов на катализаторах на основе оксидов редкоземельных металлов (в частности,  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ), оксида церия, а также  $\text{CaO/ZrO}_2$ . В работе [80] обсуждается возможность «кислотно-основного концертного» механизма. Авторы исследуют системы, которые обладают как кислотными, так и основными свойствами.

Для понимания механизма образования ненасыщенных спиртов на поверхностях оксидов было проведено моделирование адсорбции диолов на различных центрах катализаторов, также внимание уделено анализу теорий попарных орбитальных взаимодействий, основанной на анализе изменения топологии орбиталей молекул при их взаимодействии (theories of paired interacting orbitals (PIOs)). Исходя из полученных данных, авторы сделали предположение, что для изученных катализаторов адсорбция диолов происходит путем тридентантной координации (Рисунок 8):



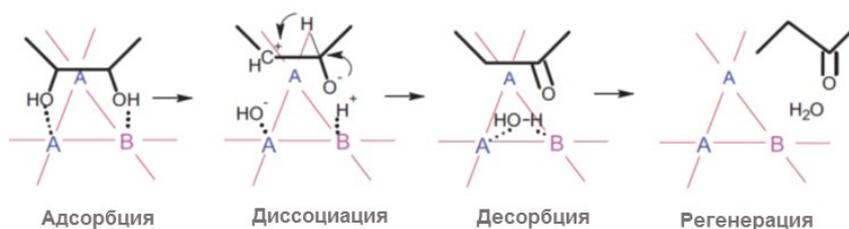
**Рисунок 8. Процесс образования ненасыщенного спирта из 2,3-бутандиола на поверхности с кислотным ( $A_1$ ,  $A_2$ ) и основными ( $B$ ) центрами [80]**

В качестве основных центров выступают анионы кислорода в структуре металлоксидов. Атомы металлов обладают акцепторными свойствами и играют роль кислотных центров,

которые координируют атомы кислорода от гидроксильных групп диолов. Предложенный механизм образования ненасыщенных спиртов из диолов включает 4 стадии:

1. Адсорбция -координация 2 гидроксильных групп на кислотных центрах и метильной группы на основном,
2. Диссоциация –отрыв атома водорода метильной группы основным центром и ОН- группы кислотным. Образование пары  $C^+$  и  $C^-$ , которая в последствие приводит к образованию двойной связи,
3. Десорбция – происходит образование  $C=C$  и, как следствие, укорачивания  $C^+ - C^-$  связи с образованием молекулы воды,
4. Регенерация – происходит освобождение кислотного центра (молекула воды десорбируется с поверхности вместе с молекулой ненасыщенного спирта).

Авторы отмечают высокую селективность по ненасыщенным спиртам именно в случае использования оксидов редкоземельных металлов. Для системы  $CaO/ZrO_2$  в определенных условиях эксперимента наблюдалось образование значительных количеств МЭК и альдегида. Поэтому был также предложен механизм образования данных соединений на поверхности кислотно-основного катализатора (Рисунок 9).

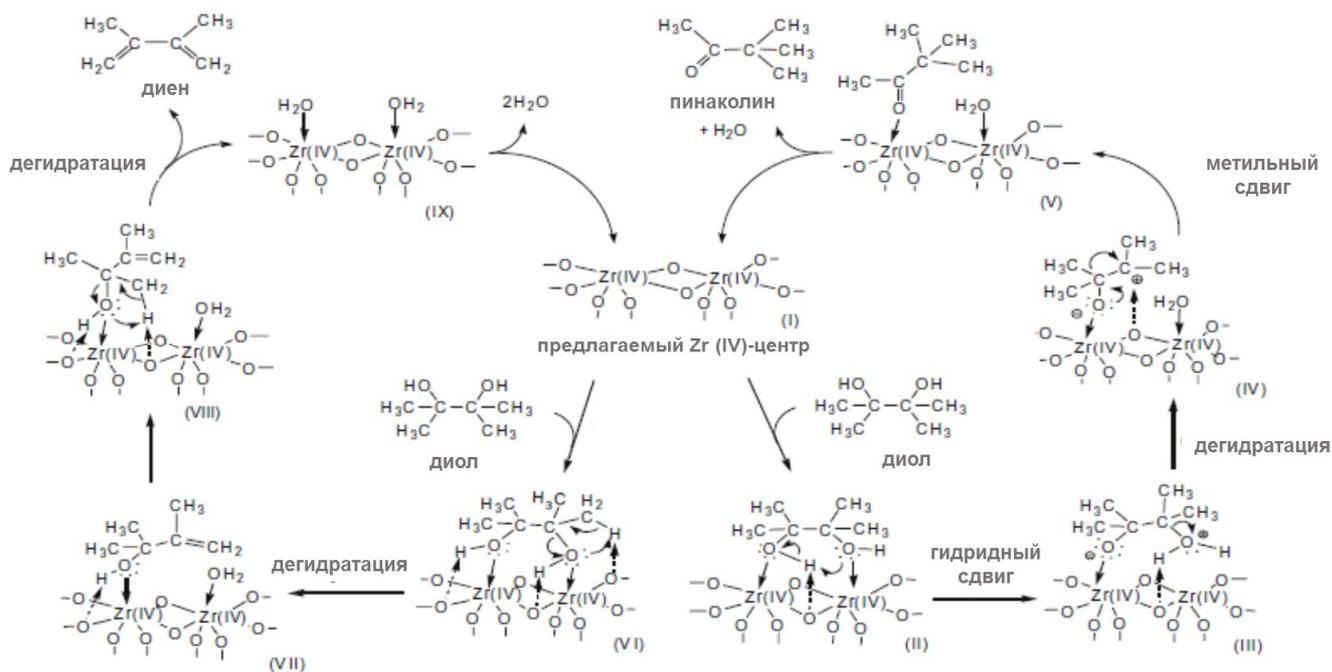


**Рисунок 9. Механизм образования МЭК из 2,3-бутандиола на поверхности кислотно-основного катализатора [80]**

В данном случае предлагается би-дентантная адсорбция диола на катализаторе – обе гидроксильные группы координируются на кислотном и основном центрах. Стадии механизма аналогичны вышеописанным. Происходит последовательное отщепление  $OH^-$  и  $H^+$  (от второй гидроксильной группы) на активных центрах оксидов, на последующих стадиях происходит образование молекулы воды и десорбция образовавшихся МЭК и  $H_2O$  с поверхности катализатора.

Три- и би-дентантную координацию диолов на активных центрах оксидов авторы подтверждают данными метода попарных орбитальных взаимодействий (PIO), тогда как остальные стадии механизма пока что не имеют подтверждений. Так как авторы не приводят подробного описания стадий механизма и доказательств их реализации, то приведенные схемы можно назвать скорее описанием примерного пути реакции, но не механизмом.

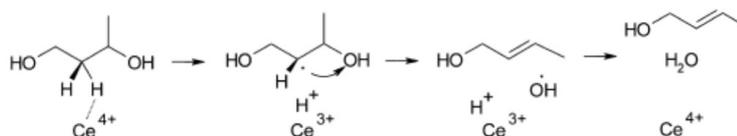
В работе [75] приведена классическая схема пинаколиновой перегруппировки и образования диена на поверхности твердой системы Zr-SBA-15 (Рисунок 10).

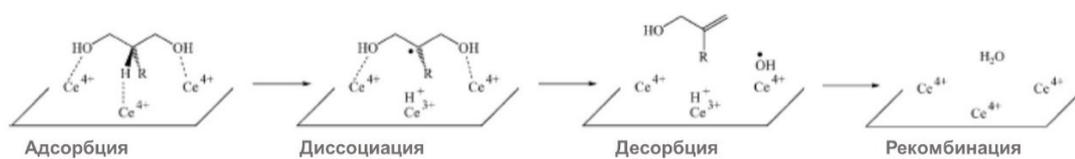


**Рисунок 10. Пинаколиновая перегруппировка 2,3-диметил-2,3-бутандиола на Zr-SBA-15.**

В классическом понимании кислотной дегидратации и перегруппировки диолов на первой стадии происходит ослабление одной из С-О связи за счет взаимодействия кислорода ОН группы с кислотным центром (в данном случае  $Zr^{4+}$  - кислота Льюиса). Ион металла частично стягивает на себя электронную плотность с кислорода, за счет чего происходит ослабление, а потом и разрыв связи С-ОН, и образование карбокатиона. Представленный механизм также можно назвать «кисотно-основным», т.к. в нем также участвуют атомы кислорода, которые можно назвать основаниями Льюиса, и на которых могут координироваться протоны метильных групп диолов. Аналогичный механизм дегидратации и перегруппировки диола предлагают в [76, 82], где вместо ионов циркония в реакции участвуют катионы железа –III.

Описание радикального механизма дегидратации диолов встречается только в работах группы Sato S., и только при участии оксида церия, в котором присутствует окислительно-восстановительная пара  $Ce^{3+} - Ce^{4+}$ , что подтверждается данными термопрограммированного восстановления катализаторов водородом. [19, 78, 79] (Рисунок 11).





**Рисунок 11. Радикальный механизм дегидратации 1,3-бутандиола на  $\text{Ce}^{4+}$**

В работах исследуется реакция дегидратации 1,3-бутандиола на  $\text{CeO}_2$ , где в качестве продуктов реакции образуются 3-бутен-2-ол и 2-бутен-1-ол, тогда как образование более вероятного 3-бутен-1-ола не происходит. Последний обычно является продуктом данной реакции, но в присутствии других катализаторов, например, кислотного оксида циркония. Авторы утверждают, что так как 3-бутен-1-ол образуется в результате разрыва связи C-OH за счет смещения электронной плотности с кислорода в присутствии кислотного катализатора, то механизм дегидратации на оксиде церия имеет не кислотно-основную природу. Предположительно, окислительно-восстановительный характер  $\text{CeO}_2$  активирует водород в положении 2 в 1,3-бутандиол, и дегидратация следует радикальному механизму. Первым отщепляется атом водорода в положении 2, после чего происходит отрыв OH радикала. На последней стадии  $\text{Ce}^{3+}$  переходит обратно в  $\text{Ce}^{4+}$  за счет ухода протона с образованием молекулы воды. Однако на данный момент каких-либо экспериментальных подтверждений предложенная схема процесса не получила. Авторы также отмечают, что в данном вопросе осталось много белых пятен.

\*\*\*

Можно отметить, что механизмы превращения бутандиолов на твердых катализаторах на сегодняшний день изучены крайне мало и требуют дальнейших исследований. Понимание механизма будет иметь большое значение для поиска новых эффективных катализаторов процесса.

### 2.2.3. Кинетические и термодинамические особенности реакции

Одной из первых работ, описывающих кинетику процесса кислотной дегидратации 2,3-бутандиола, является [84] 1982 года. Авторы подробно исследовали зависимость константы скорости реакции от температуры, рассчитывали энергию активации процесса, а также эмпирически определяли порядок реакции.

Реакцию дегидратации проводили в жидкой среде в присутствии различных количеств серной кислоты. Температуру процесса изменяли в интервале 138-180°C. Основным продуктом реакции был МЭК. Авторы показали, что реакция имеет псевдопервый порядок, т.к. в кинетическом уравнении присутствует концентрация протонов (от серной кислоты), которую

можно считать постоянной во времени и при данной температуре. Скорость реакции  $r$  выражается следующим образом:

$$r_{\text{(diol)}} = d[\text{BD}]/dt = -k_1 * [\text{BD}] * [\text{H}^+]^a = -k_1' * [\text{BD}],$$

где  $[\text{BD}]$  – концентрация бутандиола в моль/л,  $k_1' = k_1 * [\text{H}^+]^a$

Для подтверждения соответствия выбранной модели экспериментальным данным были построены зависимости логарифма концентрации бутандиола от времени при различных концентрациях кислоты. Экспериментальные данные показали хорошую сходимость с предложенной моделью, подтверждая предположение о псевдопервом порядке реакции. Для эмпирического определения порядка реакции  $a$  выражение  $k_1' = k_1 * [\text{H}^+]^a$  логарифмировали и строили зависимость логарифма наблюдаемой константы от логарифма концентрации протонов (из константы диссоциации серной кислоты):

$$\ln k_1' = \ln k_1 + a * \ln [\text{H}^+]$$

Из полученной зависимости был определен параметр  $a$ , который составил 1,53, и который следует считать истинным порядком реакции дегидратации 2,3-бутандиола. Энергия активации процесса, рассчитанная из зависимости Аррениуса, составила 36 ккал/моль.

В работе [85] авторы изучали кинетику процесса в присутствии твердого катализатора – сильно-кислотной ионообменной смолы Indion-130. В качестве исходного реагента был взят 1,4-бутандиол, а основным продуктом дегидратации являлся тетрагидрофуран (ТГФ). Важным вопросом являлось ингибирование процесса за счет сильной адсорбции воды на кислотных центрах катализатора (распространенная проблема ионообменных смол). Полученные экспериментальные данные по скорости реакции наилучшим образом описывались моделью Ленгмюра-Хиншельвуда, которая учитывает ингибирование процесса. В результате было получено следующее уравнение, описывающее экспериментальные данные наиболее точно:

$$r = k * W * K_A * C_A^2 / (1 + K_A * C_A + K_w * C_w),$$

где  $k$  – константа скорости реакции ( $\text{м}^3/\text{кг} * \text{с}$ ),  $C_w$  – начальная концентрация воды ( $\text{кмоль}/\text{м}^3$ ),  $W$  – концентрация катализатора ( $\text{кг}/\text{м}^3$ ),  $K_A$  и  $K_w$  – равновесные константы адсорбции для диола и воды соответственно ( $\text{м}^3/\text{кмоль}$ ).  $C_a$  – концентрация субстрата.

Полученные в эксперименте и расчетные скорости реакции показали хорошую сходимость, что подтвердило выбор кинетической модели. Помимо этого, экспериментально была посчитана энергия активации процесса, которая составила 33,5 кДж/моль.

В работе [86] изучали кинетику процесса дегидратации 2,3-бутандиола на твердом катализаторе, в качестве которого был взят цеолит ZSM-5. Авторы рассчитывали кинетические параметры для модели проточного реактора, где скорость реакции выражалась следующим образом:

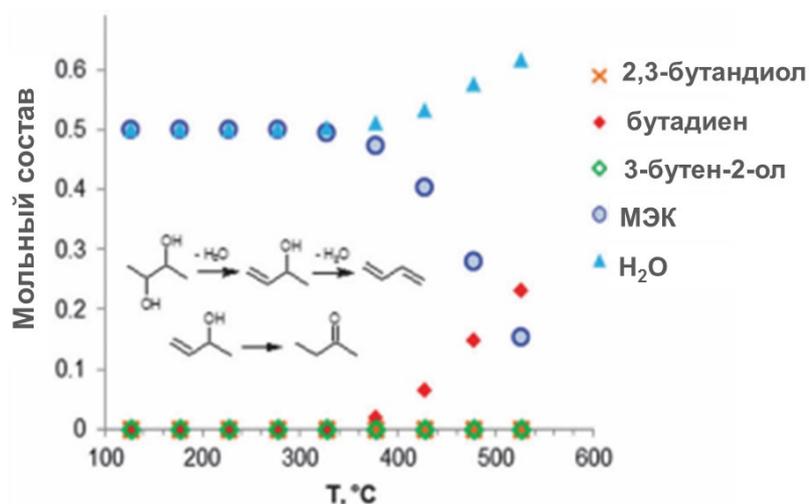
$$-r_a = k * C_a^\alpha,$$

где  $r_a$  – скорость реакции,  $k$  – константа скорости,  $C_a$  – концентрация диола,  $\alpha$  – порядок реакции.

Порядок реакции составил 1,226, что подтверждает предположение о псевдопервом порядке реакции в [84]. Энергия активации процесса составила 32,34 кДж/моль. Полученная величина хорошо согласуется с энергией активации дегидратации 1,4-бутандиола на ионообменных смолах [85].

Как уже отмечалось выше, в дегидратации 2,3-БД из-за пинаколиновой перегруппировки преобладает образование МЭК, но не бутадиена. Поэтому понимание термодинамики процесса важно для возможности смещения селективности процесса в сторону образования более востребованного продукта путем подбора правильных условий. К сожалению, работы по исследованию термодинамики процесса дегидратации 2,3-бутандиола практически отсутствуют. Это также связано с тем, что в литературе нет доступных экспериментальных термодинамических данных для многих веществ, образующихся в ходе дегидратации (альдегид, ненасыщенные спирты).

В работе [74] термодинамику дегидратации различных диолов изучали с помощью программного пакета Aspen Plus, имеющего свою термодинамическую базу данных (Рисунок 12).



**Рисунок 12. Зависимость равновесного состава реакционной смеси процесса дегидратации 2,3-бутандиола от температуры [74]**

При расчете термодинамики процесса селективного превращения 1 молекулы бутандиола в бутадиен и воду результаты показали, что такая реакция термодинамически возможна в широком диапазоне температур – от 100 до 500°C. При этом процесс эндотермичен – 111 кДж/моль при 250°C. Однако при расчете состава равновесной смеси процесса с учетом образования других продуктов дегидратации наблюдалась другая картина. Из приведенных

данных видно, что МЭК является основным продуктом в интервале температур до 500°C. При более высоких температурах наблюдается появление и рост концентрации бутадиена-1,3 в реакционной смеси, что закономерно сопровождается ростом концентрации воды и падением концентрации МЭК. Очевидно, более высокие температуры способствуют протеканию 1,2-элиминирования, которое приводит к образованию диена.

Данные, полученные в работе [74] определяют области температур, в которых возможно селективно получать индивидуальные МЭК или диен. Однако, к сожалению, представленные результаты не учитывают образование альдегида в ходе дегидратации диола, в реакционной смеси присутствуют только исходный диол, МЭК, диен и ненасыщенный спирт. Появление еще одного компонента может значительно поменять зависимость равновесных концентраций веществ от температуры.

#### **2.2.4. Катализаторы дегидратации 2,3-бутандиола**

Анализ литературных данных показал, что процесс дегидратации бутандиолов достаточно хорошо изучен на таких каталитических системах как оксиды, цеолиты, гетерополиокислоты и ионообменные смолы. [15-19, 75-82]

Стоит отметить, что изначально для гомогенного катализа дегидратации спиртов и диолов часто используют ортофосфорную кислоту (например, для дегидратации 1,4-бутандиола до ТГФ). Помимо этого, существует ряд патентов, в которых приводятся примеры дегидратации диолов до соответствующих диенов в присутствии фосфатов лития и натрия [87]. Однако имеющиеся данные в литературе по дегидратации диолов на фосфатных катализаторах крайне ограничены.

##### *2.2.4.1. Оксиды металлов*

Использованию оксидов в качестве катализаторов дегидратации бутандиолов посвящено достаточно большое количество работ [18, 19, 70-73, 77-82]. Оксидные катализаторы дегидратации бутандиолов можно разделить на 3 группы:

- Кислотные оксиды с центрами Льюиса ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) или Брэнстеда ( $\text{SiO}_2$ )
- Амфотерные оксиды  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,
- Основные оксиды  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO/SiO}_2$ , др.

Оксид кремния  $\text{SiO}_2$  обладает слабо-кислотными свойствами и достаточно редко используется в качестве индивидуального катализатора процессов дегидратации. Чаще всего

данный оксид выступает в качестве носителя для различных металлов или оксидов, т.к.  $\text{SiO}_2$  зачастую характеризуется высокой удельной площадью поверхности ( $>200 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Оксид алюминия широко используется как катализатор целого ряда процессов [88, 89]. Кроме того,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  является распространенным носителем для каталитических композиций. В качестве вводимых модификаторов применяют ионы различных металлов (Pt, Pd, Ni) или их оксиды ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CuO}$ , etc). Чаще всего в качестве катализатора используют  $\gamma$ -окись алюминия, которую получают прокаливание аморфного бoемита в интервале температур  $350\text{-}1000^\circ\text{C}$  (чаще –  $450^\circ\text{C}$ ). Полученный оксид алюминия обычно характеризуется удельной площадью поверхности до  $250 \text{ м}^2/\text{г}$  и объёмом пор  $0,5 \text{ см}^3/\text{г}$  [88]. Помимо этого, распространены методики получения оксида алюминия золь-гель синтезом в ходе гидролиза органических солей алюминия и последующей конденсации гидроксо-групп. Оксид алюминия считается классическим катализатором с льюисовской кислотностью, в котором кислотными центрами являются координационно ненасыщенные атомы алюминия [90-92]. В работах Sato оксид алюминия используется в качестве катализатора процесса дегидратации 2,3-бутандиола [93]. Реакцию вели при повышенных температурах ( $325\text{-}450^\circ\text{C}$ ) в присутствии водорода. Основные показатели процесса приведены в Таблице 1.

Среди амфотерных оксидов, выступающих в качестве катализаторов дегидратации бутандиолов, отдельно можно выделить оксиды  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{TiO}_2$ . Оксид циркония используется в стабильной моноклинной форме. Авторы [93] исследовали влияние температуры прокаливания исходного оксида циркония на его активность в реакции дегидратации 2,3-бутандиола. Температуру меняли с  $400$  до  $1000^\circ\text{C}$ , при повышении температуры прокаливания оксида наблюдалось увеличение селективности по ненасыщенному спирту. Помимо этого, в реакции исследовались оксиды титана в форме рутила и анатаза. Несмотря на различие в кристаллической структуре, данные системы вели себя примерно одинаково в реакции дегидратации.

Следует отметить, что анализируя литературные данные по каталитическим свойствам кислотных и амфотерных оксидов в реакции дегидратации бутандиола, установить однозначную зависимость между их активностью и селективностью и физико-химическими свойствами не удастся. Все исследованные оксиды обладают совершенно различными поверхностными характеристиками и различными типами, и силой кислотных центров. Можно проследить лишь некоторые зависимости в пределах одного типа оксида.

Большое количество работ посвящено исследованию каталитических свойств редкоземельных оксидов в процессах дегидратации различных диолов (1,3-, 1,4-бутандиолы и 1,5-пентадиол). Основная часть работ в этой области принадлежит группе Sato и его соавторов [70-73, 77-82, 93, 94] (Таблица 1).

**Таблица 1.** Оксидные катализаторы дегидратации бутандиолов

Катализатор	Скорость подачи, г/г/час	Газ носитель	Т°С	Конверсия диола, %	Селективность, %			
					Бутадиен-1,3	3-бутен-2-ол	МЭК	Другие
<u>2,3-бутандиол</u>								
CeO <sub>2</sub>	1,06	H <sub>2</sub> , 45 см <sup>3</sup> /мин	325	39,1	0,1	1,3	36,5	21,5 3-гидрокси-2-бутанон
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,06	H <sub>2</sub> , 45 см <sup>3</sup> /мин	325	100	41,8	0,2	33,1	4 2-метилпропаналь
ZrO <sub>2</sub> (моноклинный)	1,06	H <sub>2</sub> , 45 см <sup>3</sup> /мин	325	62,5	0	48,6	16	1,3 2-метилпропаналь
ZrO <sub>2</sub> (тетрагональный)	1,06	H <sub>2</sub> , 45 см <sup>3</sup> /мин	325	93,4	20,1	1,7	34,7	4,4 2-метилпропаналь
CaO(1%)-ZrO <sub>2</sub> (моноклинный)	1,06	H <sub>2</sub> , 80 см <sup>3</sup> /мин	350	81,5	0	65,8	5,1	10,9 3-гидрокси-2-бутанон
CaO(10%)-ZrO <sub>2</sub> (моноклинный)	1,06	H <sub>2</sub> , 80 см <sup>3</sup> /мин	350	35,7	0	72,1	5,2	17,8 3-гидрокси-2-бутанон
TiO <sub>2</sub> (анатаз)	1,06	H <sub>2</sub> , 45 см <sup>3</sup> /мин	325	97,4	21,9	0,5	38,2	4,5 2-метилпропаналь
TiO <sub>2</sub> (рутил)	1,06	H <sub>2</sub> , 45 см <sup>3</sup> /мин	325	97,1	26,4	13,3	30,2	3,3 2-метилпропаналь
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,06	H <sub>2</sub> , 45 см <sup>3</sup> /мин	325	7	0	5	7,3	47,8 3-гидрокси-2-бутанон
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,06	H <sub>2</sub> , 45 см <sup>3</sup> /мин	425	92,5	0,5	8,1	23,2	47,2 3-гидрокси-2-бутанон
Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,06	H <sub>2</sub> , 45 см <sup>3</sup> /мин	425	100	58,2	1,9	12,8	1,6 2-метилпропаналь

Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,06	H <sub>2</sub> , 45 см <sup>3</sup> /мин	425	97,2	0,5	20,5	20,2	46,1 3-гидрокси-2- бутанон
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,06	H <sub>2</sub> , 45 см <sup>3</sup> /мин	325	59,4	0,3	65,8	4	0,3 2-метилпропаналь
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,06	H <sub>2</sub> , 45 см <sup>3</sup> /мин	425	99	2,5	0,6	22,8	49 бутены
<u>1,3-бутандиол</u>								
Катализатор	Скорость подачи, г/г/час	Газ носитель	Т°С	Конверсия диола, %	Селективность, %			
					Бутадиен-1,3	3-бутен-1-ол/ 2-бутен-2ол / 3-бутен-2-ол	МЭК	Другие
SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9	N <sub>2</sub> , 30 см <sup>3</sup> /мин	250	74,3	36	27,7 / 3,2 / 2,9	1,5	6,6 4-метил-1,3- диоксан
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9	N <sub>2</sub> , 30 см <sup>3</sup> /мин	225	4,7	0	25,8 / 9,2 / 0	0	31 формальдегид
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9	N <sub>2</sub> , 30 см <sup>3</sup> /мин	275	89,1	0	17 / 2,2 / 0	2,5	28,3 формальдегид
TiO <sub>2</sub>	9	N <sub>2</sub> , 30 см <sup>3</sup> /мин	375	84,0	0	30,2 / 7,3 / 2,1	3,7	16 3-бутен-2-он
ZrO <sub>2</sub>	9	N <sub>2</sub> , 30 см <sup>3</sup> /мин	375	71,4	0	20 / 9,6 / 12,1	9,3	13,8 3-бутен-2-он
Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16	N <sub>2</sub> , 30 см <sup>3</sup> /мин	325	18,2	0	0 / 39 / 39,4	9,2	3,9 этанол
CeO <sub>2</sub>	16	N <sub>2</sub> , 30 см <sup>3</sup> /мин	325	27,9	0	0 / 58 / 39,1	1,8	-
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16	N <sub>2</sub> , 30 см <sup>3</sup> /мин	325	27,6	0	0 / 26,7 / 14,6	26,8	13,5 метанол + пропанон

La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16	N <sub>2</sub> , 30 см <sup>3</sup> /мин	325	88,3	0	0 / 10,5 / 2,1	14,1	17,4 +47,5 Этанол / метанол+ пропанон
<u>1,4-бутандиол</u>								
Катализатор	Скорость подачи, г/г/час	Газ носитель	Т°С	Конверсия диола, %	Селективность, %			
					Бутадиен-1,3	3-бутен-1-ол	ТГФ	Другие
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,9	N <sub>2</sub> , 26 см <sup>3</sup> /мин	325	100	0	0,1	97,4	2,5
ZrO <sub>2</sub> моноклинный	1,9	N <sub>2</sub> , 26 см <sup>3</sup> /мин	325	94,4	0	34,1	65,9	-
ZrO <sub>2</sub> тетрагональный	1,9	N <sub>2</sub> , 26 см <sup>3</sup> /мин	325	99,9	0	0,7	96,8	-
Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,3	N <sub>2</sub> , 30 см <sup>3</sup> /мин	375	20,6	0	70	22,8	-
CeO <sub>2</sub>	17,3	N <sub>2</sub> , 30 см <sup>3</sup> /мин	375	22	0	72,5	5,1	6,7 2-бутен-1-ол
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,3	N <sub>2</sub> , 30 см <sup>3</sup> /мин	375	33,9	0	87,6	1,3	7,5 2-бутен-1-ол
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,3	N <sub>2</sub> , 30 см <sup>3</sup> /мин	375	2,4	0	40,4	11,7	29,4 2-бутен-1-ол
Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,3	N <sub>2</sub> , 30 см <sup>3</sup> /мин	375	36,7	0	83,4	2,3	12,2 2-бутен-1-ол

Стоит отметить, что использование редкоземельных металлов или их оксидов в качестве индивидуальных катализаторов не так распространено, что в первую очередь связано с их стоимостью. В основном оксиды редкоземельных металлов получают прямым окислением металлов в токе кислорода в пределах температур 300-400°C. Исключение составляет скандий и иттрий, которые окисляются при значительно более высоких температурах (выше 1000°C). По кислотно-основным свойствам данные оксиды можно охарактеризовать как основные, что подтверждается методом ТПД диоксида углерода в работе [94], однако некоторые из них также могут проявлять кислотные свойства. Удельная поверхность подобных систем может колебаться от 23 до 100 м<sup>2</sup>/г и значительно зависит от температуры прокаливания материалов, что влияет на общее количество и доступность активных центров систем.

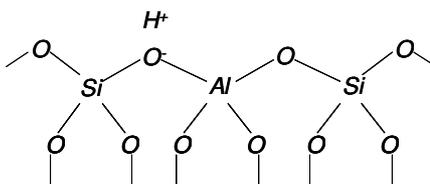
Основные показатели процессов дегидратации диолов на редкоземельных и кислотных оксидах приведены в Таблице 1. Наиболее интересные результаты в приведенном ряду оксидов показали CeO<sub>2</sub>, Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Каждый из данных оксидов при определенных условиях проведения реакции показывал высокую селективность по какому-либо одному продукту дегидратации. Для редкоземельных оксидов авторы [19, 81, 82, 94] исследовали закономерности каталитической активности в реакции дегидратации бутандиолов от физико-химических свойств этих материалов. Было показано, что каталитическая активность оксидов зависит от ионных радиусов металлов, входящих в состав оксидов. Основная тенденция заключается в том, что с увеличением ионного радиуса увеличивается селективность по ненасыщенным спиртам. Помимо этого, в реакции дегидратации 1,4-бутандиола наблюдается увеличение селективности по ненасыщенному спирту и падение селективности по ТГФ с увеличением температуры прокаливания оксида Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Как и в случае оксидов церия и циркония, авторы связывают этот факт с изменением фазового состава оксида. При 800°C происходит переход от моноклинной к кубической фазе, что отражается в значительном увеличении конверсии диола и падении селективности по ТГФ.

#### 2.2.4.2. Цеолиты

Цеолиты наряду с оксидными системами являются активными катализаторами превращения бутандиола в МЭК в диапазоне температур от 230-350°C [16,17,29]. Наиболее подробно изучены свойства таких цеолитов как, FAU, MFI, MOR и BEA.

Цеолиты — это кристаллические алюмосиликаты, обладающие высокой кислотностью и пористостью и широко используемые как адсорбенты и катализаторы. Важной особенностью этих материалов является их способность к ионному обмену, которая позволяет вводить катионы

различных металлов в структуру. Кристаллическая структура цеолитов образована тетраэдрами  $\text{SiO}_4$  и  $\text{AlO}_4$ , объединёнными общими вершинами в трёхмерный каркас [95-103].



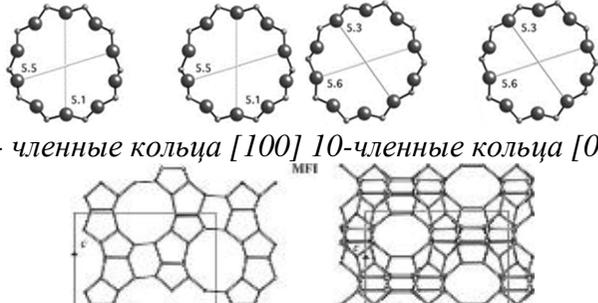
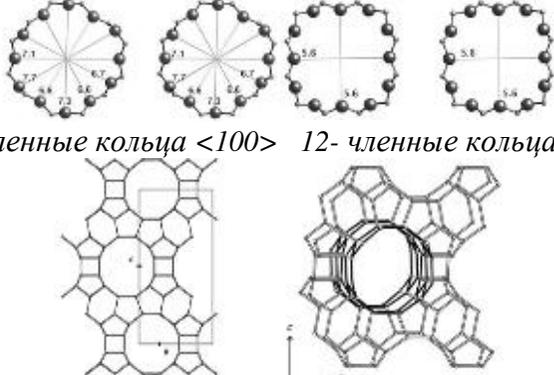
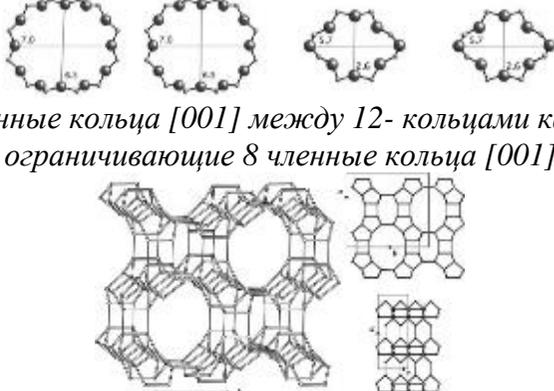
В Таблице 2 приведены примеры некоторых наиболее распространенных цеолитных материалов и их характеристики. Материалы типа FAU, BEA и MOR относятся к широкопористым цеолитам. Размеры пор лежат в интервале 6,5-7,4 Å (Таблица 2). Цеолиты BEA и FAU имеют трехмерную пористую систему, образованную 12-членными кольцами. диаметром 7 - 7,4 Å. Морденит (MOR) представляет собой широкопористый цеолит с двумерной системой каналов диаметром 6,5 x 7,0 и 2,6 x 5,7 Å. Цеолит типа MFI имеет трехмерную пористую структуру с двумя типами пересекающихся каналов с размером 5,5 x 5,1 и 5,3 x 5,6 Å. Наконец, цеолит LTA (Linde Type A) относится к узкопористым материалам. Материал имеет трехмерную пористую структуру с порами, построенными из 8-членных колец (4,2Å) [96].

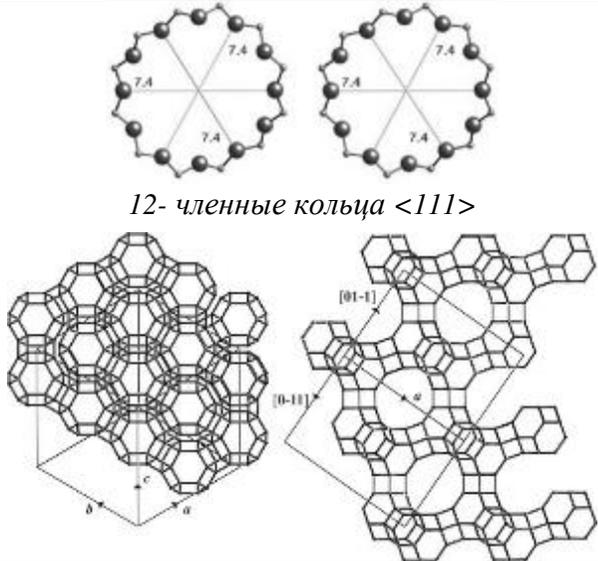
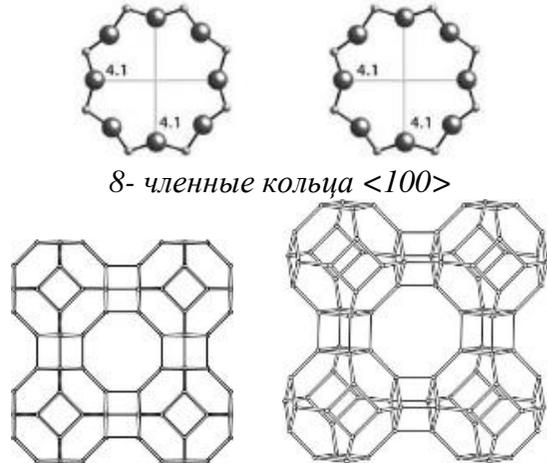
Традиционный метод синтеза цеолитов включает следующие этапы:

- образование геля из кремниевых и алюминиевых источников и органического темплата;
- созревание реакционной смеси;
- кристаллизация.

Органический темплат определяет структуру цеолита с заданными размерами и формой каналов. В качестве темплатов обычно выступают спирты или соли различных органических соединений, например, в случае цеолита MFI наилучшая кристалличность достигается при использовании гидроксида или бромиды тетрапропиламмония, тогда как для синтеза цеолита типа BEA используют гидроксид тетраэтиламмония [103]. Синтез цеолитов можно проводить и без органического темплата, но в этом случае есть вероятность образования других фаз. При кристаллизации в щелочной среде происходит разделение системы на две фазы – жидкую (содержащую воду) и твердую (цеолитную фазу). При этом кремне- и алюмоокислородные тетраэдры формируют структуру цеолита. Обычно температурный интервал кристаллизации цеолитов очень специфичен для каждого цеолита, а время синтеза может занимать от нескольких дней до нескольких недель [95, 97].

Таблица 2. Характеристики цеолитных материалов

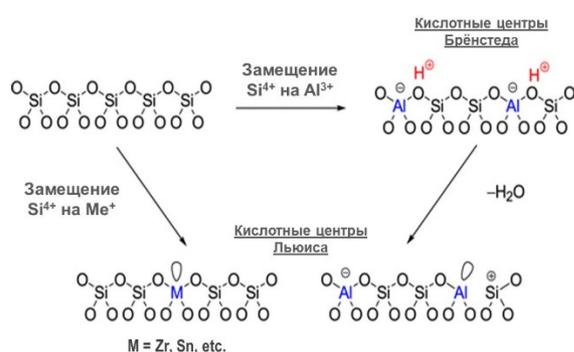
Цеолит	Состав	Структура	размер пор, Å
MFI	$\text{Na}_n\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192} \cdot 16\text{H}_2\text{O} \quad (0 < n < 27)$	 <p>10-членные кольца [100] 10-членные кольца [010]</p>	5,5 x 5,1 5,3 x 5,6
BEA	$[\text{Na}_7] [\text{Al}_7\text{Si}_{57}\text{O}_{128}]$	 <p>12-членные кольца &lt;100&gt; 12-членные кольца [001]</p>	6,6 x 6,7 5,6 x 5,6
MOR	$[\text{Na}^+_8 (\text{H}_2\text{O})_{24}] [\text{Al}_8\text{Si}_{40} \text{O}_{96}]$	 <p>12-членные кольца [001] между 12-кольцами каналов / ограничивающие 8 членные кольца [001]</p>	6,5 x 7,0 2,6 x 5,7

FAU	$[(Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+})_{29} (H_2O)_{240}] [Al_{58}Si_{134} O_{384}]$	 <p>12- членные кольца <math>\langle 111 \rangle</math></p>	7,4 x 7,4
LTA	$[Na_{12} (H_2O)_{27}]_8 [Al_{12}Si_{12} O_{48}]_8$	 <p>8- членные кольца <math>\langle 100 \rangle</math></p>	4,1 x 4,1

Для модифицирования кислотных свойств одним из самых распространенных методов является метод ионного обмена, который позволяет заменить катионы щелочных или щелочноземельных металлов на протоны. Однако использование кислот для получения H-форм цеолитов приводит к частичному dealюминированию каркаса, а также к неоднородному распределению кислотных центров в кристалле цеолита. Поэтому чаще всего используют раствор солей аммония с последующим разложением иона аммония до аммиака и протона. Аналогичным образом вводят ионы металлов для получения цеолитов с основными и окислительно-восстановительными свойствами.

Помимо ионного обмена в водной среде используют также твердофазный ионный обмен (нагревание смеси цеолита и соли или оксида металла в вакууме или инертном газе) и метод пропитки по влагеомкости. Другой метод модифицирования - изоморфное замещение - заключается в ведении атома металла в тетраэдрические позиции каркаса в процессе синтеза. Для этого в реакционную смесь вводят подкисленный раствор соли металла. Связи  $\equiv\text{Si-O-Me-O-Si}\equiv$  образуются уже на стадии формирования геля. В процессе кристаллизации ионы металла, замещая кремний или алюминий в тетраэдрических позициях, входят в состав кристаллического каркаса [104, 105].

Физико-химические свойства цеолитов сильно отличаются в зависимости от типа материала. Цеолиты могут обладать как брэнстедовской, так и льюисовской кислотностью. Для H-форм цеолитов характерно присутствие сильных центров Брэнстеда (количество зависит от соотношения Si/Al) и слабых центров Льюиса. Для получения цеолитов с льюисовской кислотностью проводят изоморфное замещения аммония на такие элементы как Zr, Sn и др. (Рисунок 13).



**Рисунок 13. Кислотные центры цеолитов**

Область применения цеолитов как гетерогенных катализаторов огромна. Они составляют основу процессов крекинга и гидрокрекинга, изомеризации углеводородов, конверсии спиртов в углеводороды и т.д [99, 100, 102].

Вполне закономерно, что в процессе дегидратации 2,3-бутандиола цеолиты исследовали достаточно активно. Наиболее подробно изучен цеолит ZSM-5 (MFI), однако также есть работы по исследованию других структурных типов – NaX, NaY, HY, MOR [16, 17, 76].

Температура реакции дегидратации бутандиола на цеолитах лежит в диапазоне 180-350°C, основным продуктом дегидратации является термодинамически-выгодный метилэтилкетон.

Интересно проследить зависимость селективности процесса дегидратации от кислотно-основных свойств цеолитных катализаторов. Авторы [17] исследовали в качестве катализаторов дегидратации различных диолов цеолиты NaX, NaHX, NaY и NaHY с разным количеством кислотных центров, а также разным соотношением количества центров Льюиса и Брентстеда. Количество и тип кислотных центров варьировали путем изменения степени ионного обмена. Следует отметить, что четкой зависимости селективности процесса от типа кислотного центра обнаружено не было. Однако авторы указывают на зависимость активности катализатора от общей кислотности. Так, для системы NaX – NaHX было показано, что с увеличением количества кислотных центров увеличивается вклад продуктов пинаколиновой перегруппировки. В Таблице 3 приведены данные по селективности и активности различных цеолитных материалов в процессе дегидратации 2,3-бутандиола.

**Таблица 3.** Дегидратация 2,3-бутандиола на цеолитных катализаторах

Катализатор	Si/Al	Т°С реакции	Конверсия 2,3-бутандиола, %	Селективность, %			
				МЭК	2-метилпропаналь	бутадиен-1,3	другие
ZSM-5	38	200	25	69	5	0	-
ZSM-5	38	250	97,3	71,5	20,5	0,6	-
ZSM-5	100	200	29	69,8	8,7	0	-
ZSM-5	100	250	79,4	68,2	18,6	0,8	-
ZSM-5	200	250	84,5	69,9	14,4	0,6	-
ZSM-5	200	300	100	70,3	25,4	0,7	-
NaX	1,35*	250	33	78	3	15**	4
NaX	1,35*	350	100	79	1	20**	-
NaHX	2,31*	250	59	77	4	18**	1
NaHX	2,31*	350	100	57	14	24**	5
NaY	1,23*	250	36	80	3	14**	3
NaY	1,23*	350	100	73	8	19**	-
NaHY	3,92*	250	94	77	4	17**	2
NaHY	3,92*	350	100	62	4	28**	6

\* - количество кислотных центров,  $n\text{-BuNH}_2 \cdot 10^{20}$   $\sigma^1$  титрование *n*-бутиламиноом в бензоле

\*\* - суммарная селективность по бутадиену-1,3 + 3-бутен-2-олу

Как видно из приведенных данных, цеолиты достаточно активны в исследуемой реакции. С увеличением температуры активность катализаторов растет. Кроме того, на примере цеолитов типа FAU виден рост вклада продуктов элиминирования при увеличении температуры реакции.

Следует отметить, что для цеолитных катализаторов селективность протекания процесса зависит не только от кислотно-основных свойств, но и от размеров пор. В работе [16] авторы исследовали конверсию 2,3-бутандиола и адсорбцию продуктов дегидратации на цеолитах с различной структурой и пористостью при 70-90°C. В ряду ZSM-5 < MOR < BEA < Y размер пор материалов увеличивается, при этом наблюдалось снижение содержания МЭК в смеси продуктов. Это сопровождалось значительным образованием кеталей и ацеталей за счет конденсации кетона или альдегида с диолом. Цеолит ZSM-5 показал наиболее высокую активность в реакции уже при 75°C, тогда как морденит и остальные материалы были значительно менее активны даже при 90°C. Авторы отмечают, что такие температуры не являются оптимальными для полной конверсии диола, однако закономерности, выявленные при данных условиях, применимы и в случае более высоких температур.

Главной проблемой использования цеолитных материалов в данном процессе является их дезактивация во времени. В работе [76] была изучена стабильность работы во времени катализатора Fe/HY в реакции дегидратации 2,3-диметил-2,3-бутандиола. За 5 часов работы в реакции конверсия диола упала на 30-35%. Авторы связывают это с образованием кокса и дезактивацией активных центров материала.

Таким образом, можно сказать, что катализаторы на основе цеолитов являются перспективными материалами для селективного синтеза МЭК из 2,3-бутандиола. Однако, по сравнению с кислотными и редкоземельными оксидами для данных систем не характерно значительное образование ненасыщенных спиртов и диенов. Скорее всего, это связано с особенностями кислотно-основных и молекулярно-ситовых свойств этих систем, а также с особенностями механизма протекания реакции на поверхностях этих материалов. Однако на данный момент в литературе нет данных по этому вопросу.

### **2.3. Фосфатные катализаторы**

В настоящее время большой интерес представляют фосфатные материалы, которые могут выступать катализаторами различных процессов, таких как пинаколиновые перегруппировки, дегидратация спиртов и сахаров, изомеризация и т.д. В работе [106] предлагается способ синтеза

изопрена из формальдегида и изобутилена в присутствии фосфатных систем, также авторы [107] описывают способ синтеза изопрена из соответствующего диола на гетерогенной системе  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ .

Первоначально интерес к исследованию фосфатов возник в результате открытия их ионообменных свойств. Было обнаружено, что подвижные протоны, находящиеся в слоях фосфатов, могут быть обменены на другие катионы. Впервые это свойство фосфатов было установлено на примере аморфного фосфата циркония в 1943 г. Бойдом при разделении радиоактивных изотопов [108]. Фосфаты циркония известны как материалы с высокой протонной проводимостью, термостабильностью, а также высокой устойчивостью к воде [109], что позволяет использовать их в качестве адсорбентов и катализаторов процессов дегидратации спиртов, полимеризации алкенов [110, 111]. Кроме цирконий фосфата широко распространены как катализаторы различных процессов фосфаты следующих металлов – Al, B, Nb, V, Ti, Ge, Sn и др. [110, 112-115]

Фосфаты алюминия наряду с цирконием являются одними из наиболее распространенных катализаторов в своем классе. Стоит отдельно выделить кристаллические фосфаты алюминия, которые также относят к цеолитным материалам – AlPOs. Данные системы были впервые получены в 80-е годы двадцатого века учеными из Union Carbide, и представляют собой микропористые молекулярные сита, где атомы фосфора и алюминия находятся в тетраэдрических позициях и соединены атомами кислорода [95]. Данные материалы кристаллические и имеют систему упорядоченных каналов (как и в случае цеолитов). Фосфор или алюминий при этом могут быть частично замещены атомами кремния или других металлов [116]. Для AlPO введение металлов путем изоморфного замещения получило большое распространение. Системы Co/AlPO, Fe/AlPO, V/AlPO активно используются в качестве катализаторов окисления, изомеризации и др. [116, 117].

Помимо кристаллических алюмофосфатов достаточно часто применяют аморфные фосфаты алюминия, которые отличаются от вышеописанных отсутствием упорядоченной структуры и более простыми методами синтеза. Подобные системы также широко используются в качестве твердых катализаторов различных процессов [118].

Фосфаты ниобия интересны как кислотные системы, которые являются перспективными в кислотно-катализируемых процессах. Оксид ниобия (или ниобиевая кислота) является сильно-кислотным катализатором, однако количество кислотных центров очень невелико из-за низкой площади поверхности. Взаимодействие с фосфорной кислотой и формирование фосфатов ниобия частично решает эту проблему. Ниобийфосфатные материалы, широко применяются как катализаторы дегидратации спиртов, сахаров и алкилирования бензола [119-121].

Фосфаты титана – очень распространённый и хорошо изученный класс фосфатов. Как и фосфат циркония, TiP часто используют как ионообменные материалы. Кристаллические титанофосфаты имеют слоистую структуру, с различными межслойными расстояниями [111, 112]. Модифицирование таких материалов посредством введения ионов или оксидов различных металлов значительно расширяет область их применения [118, 122].

Ванадий фосфаты – кристаллические и аморфные материалы, получившее наиболее широкое применение в качестве катализаторов различных окислительных процессов за счет наличия редокс-пар  $V^{3+}-V^{4+}$  и  $V^{4+}-V^{5+}$  [113, 123, 124].

Фосфаты бора также изучены достаточно подробно и являются эффективными катализаторами процессов дегидратации [114, 125, 126], олигомеризации олефинов [127]. Борфосфаты являются сильно-кислотными кристаллическими материалами с высокой термостабильностью, однако отличающиеся от всех вышеперечисленных систем неразвитой поверхностью.

\*\*\*

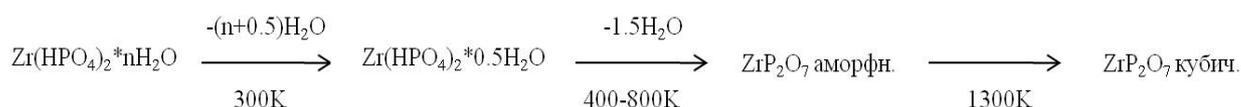
Кристаллическим и аморфным фосфатам различных металлов как гетерогенным катализаторам посвящено большое количество работ. В последующих разделах кратко приведены основные методы синтеза данных систем и описание их физико-химических и каталитических свойств.

### 2.3.1. Синтез и структура фосфатов металлов p и d-элементов

В зависимости от метода синтеза и пост-синтетических обработок фосфаты многих металлов (Zr, Ti, B, Al) могут быть аморфными или кристаллическими.

**Аморфные системы** Синтез аморфных фосфатов обычно включает получение на первой стадии геля из неорганических солей металлов и фосфорной кислоты (или растворов фосфатов аммония и натрия) с последующей отмывкой, сушкой и прокаливанием при определенной температуре.

Аморфные фосфаты  $Zr(HPO_4)_2 \cdot nH_2O$  (ZrP) и  $Ti(HPO_4)_2 \cdot nH_2O$  (TiP) получают в ходе прямого осаждения при сливании растворов Me-содержащих солей и ортофосфорной кислоты [110-111]. Полученный таким образом аморфный фосфат имеет неупорядоченную структуру, что подтверждается данными рентгенофазного анализа. При последующем прокаливании системы происходит постадийное отщепление воды и переход в фазу пирофосфата:



Для синтеза аморфного фосфата алюминия чаще всего используются растворы  $\text{AlCl}_3$  или  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  и ортофосфорной кислоты, в которые постепенно вводят раствор аммиака для осаждения фосфата. Получившийся осадок отфильтровывают и прокаливают при температурах 400-550°C [116, 128]. Так же как и для цирконий фосфата, для  $\text{AlP}$  существуют методики синтеза с использованием органических темплатов (пропилен оксид и др.), которые используют для получения материала с более развитой площадью поверхности. Важным фактором становится мольное соотношение  $\text{Me/P}$ . В работе [129] при увеличении содержания фосфора в системе наблюдалось образование фаз пирофосфата и алюминийфосфата.

В случае синтеза фосфатов ниобия  $\text{NbP}$  источником металла могут выступать не только соли, но и ниобиевая кислота, однако в целом методика синтеза схожа с вышеописанными. Аморфные фосфаты прокаливают в области температур 400-500°C, т.к. увеличение температуры прокаливания может приводить к образованию кристаллической фазы пирофосфатов, что сопровождается снижением площади поверхности и общей кислотности систем [119,120].

**Кристаллические фосфаты** Методы синтеза кристаллических форм фосфатов более разнообразны. В ряду описанных фосфатов кристаллические формы характерны для  $\text{Zr}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Al}$ . ***ZrP и TiP***

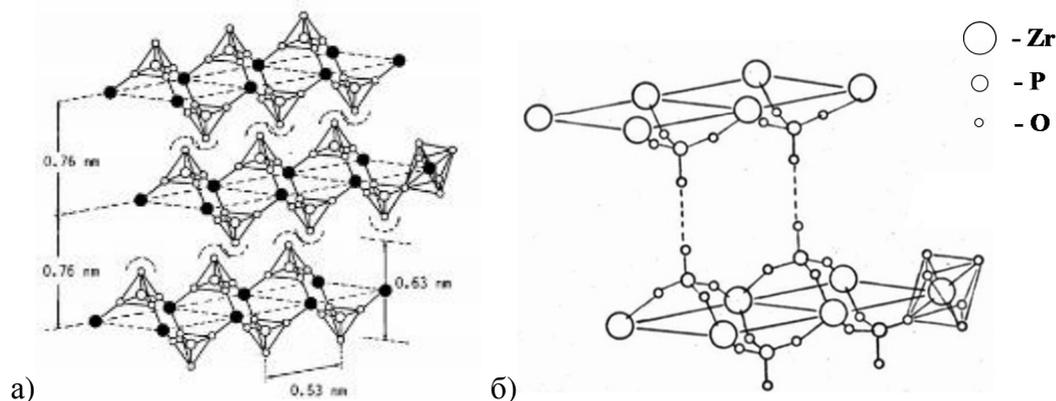
Для циркония и титана описаны следующие кристаллические фосфаты [110, 111]:

- $\alpha$ -цирконий (титан) фосфат  $\text{Me}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\alpha$ - $\text{ZrP}$ ,  $\alpha$ - $\text{TiP}$ ),
- $\epsilon$ -  $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$  ( $\epsilon$ - $\text{ZrP}$ ),
- $\gamma$ -цирконий (титан) фосфат  $\text{TiHPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\gamma$ - $\text{ZrP}$ ,  $\gamma$ - $\text{TiP}$ ),
- пирофосфаты  $\text{MeP}_2\text{O}_7$

В литературе чаще всего приводят подробные описания синтеза фосфатов циркония, отмечая, что данные методики могут быть использованы для получения кристаллических титанофосфатов [110]. Кристаллические формы цирконий- и титанфосфатов имеют слоистую структуру, построенную из плоскостей, образованных атомами металла, соединенными мостиковыми фосфатными группами, расположенными над и под плоскостью.

$\alpha$ -цирконийфосфат, или бис(моногидроортофосфат) циркония, в большинстве случаев имеет формулу моногидрата -  $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Данный материал синтезируют, обрабатывая аморфный гель  $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ортофосфорной кислотой. Степень кристалличности полученного продукта сильно зависит от времени обработки ортофосфорной кислотой и её

концентрации. Увеличение этих параметров приводит к росту степени кристалличности продукта.  $\alpha$ -Цирконийфосфат является наиболее исследованным фосфатом циркония, и считается, что его строение установлено довольно точно. Помимо этого,  $\alpha$ -ZrP может быть синтезирован «золь-гель» методом с использованием органических солей циркония – изопропоксида или изобутоксида Zr [130]. Получающийся осадок выдерживают в маточном растворе при различной температуре и длительности. Такой метод синтеза позволяет сократить время формирования кристаллов и получать высоко кристаллические материалы за относительно короткое время. Структуры кристаллических фосфатов циркония приведены на Рисунке 14.



**Рисунок 14. а) Структура фрагмента кристалла  $\alpha$ -цирконийфосфата. ● - атомы Zr, ○ - атомы P, ◦ - атомы O [110]; б) Структура фрагмента кристалла  $\gamma$ -цирконийфосфата**

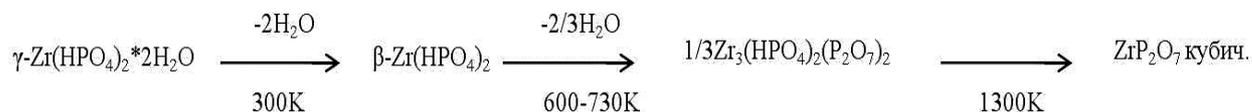
$\alpha$ -цирконийфосфат имеет моноклинную структуру, состоящую из плоскостей, образованных атомами циркония. Атомы циркония соединяются между собой тетраэдрами ортофосфат-анионов. Располагаясь в одной плоскости, атомы металла образуют гексагональную решетку с параметрами  $a_h=b_h=0.52$  нм и  $c_h=2.2$  нм. Согласно данным рентгенофазного анализа, межслойное расстояние в  $\alpha$ -цирконийфосфате составляет 0.76 нм [110].

В случае фосфата титана все вышеперечисленные методики синтеза также применимы для получения альфа-формы фосфата. Получаемый материал обладает схожими характеристиками – межслойное расстояние также составляет 0,76 нм, а ионообменная емкость 7,76 мЭк/г (6,54 для цирконийфосфата). Альфа-формы фосфатов достаточно термостабильны, однако при прокаливании выше 500К происходит постепенное отщепление молекул воды с уменьшением межслойного расстояния ( $\zeta$ -форма). При прокаливании при более высоких температурах происходит отщепление оставшейся воды, а также конденсация фосфатных групп с формированием пирофосфата [110, 111].

Другой кристаллический фосфат -  $\gamma$ -фосфат титана или циркония имеет формулу  $Me(HPO_4)_2 \cdot 2H_2O$ . Синтез обычно проводят в гидротермальных условиях, смешивая растворы

солей металлов,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  и ортофосфорной (или соляной) кислоты и нагревая в маточном растворе при высоких температурах. Было установлено, что ионы натрия играют значительную роль в формировании структуры  $\gamma$ -формы фосфата. Синтез  $\gamma$ -фосфата проводят в определённых диапазонах pH раствора, в среднем от 2 до 4, так как при больших значениях pH ионы натрия фосфата полностью обмениваются на протоны, что приводит к формированию структуры  $\alpha$ -фосфата [131]. При меньших значениях pH отдельно образуются  $\alpha$ -форма и  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ .  $\gamma$ -Цирконийфосфат кристаллизуется в моноклинную систему с параметрами ячейки  $a_h=0.54$  нм,  $b_h=0.66$  нм и  $c_h=2.46$  нм (Рисунок 14 б). Межслоевое расстояние в  $\gamma$ -цирконийфосфате составляет 1.225 нм (1,1160 для  $\text{TiP}$ ), что больше соответствующего расстояния в  $\alpha$ - $\text{ZrP}$ . Координационное число атома металла также изменяется: в  $\alpha$ -фосфате оно равно 6, в  $\gamma$ -фосфате - 8.

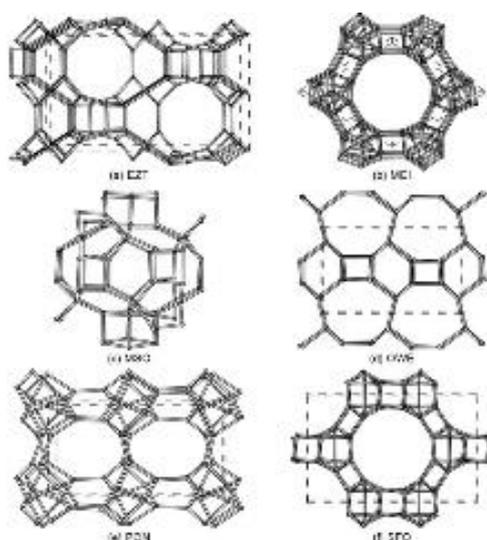
Гамма-фосфаты не отличаются высокой термостабильностью – уже при 300К происходит отщепление воды с образованием бета-формы, последующее прокалывание, как и в случае  $\alpha$ -формы, приводит к конденсации фосфатных групп и образованию пиррофосфатов [110].



$\epsilon$ -Форма фосфата является структурным аналогом  $\alpha$ -формы, но отличается от нее отсутствием межслойной кристаллизационной воды. Этот факт сильно сказывается на величине расстояния между слоями  $\epsilon$ - фосфате - 0.56 нм. Синтез  $\epsilon$ -формы схож с синтезом  $\alpha$ -формы. В большинстве случаев такой материал получается в ходе постепенного удаления воды при нагреве аморфного геля  $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  с ортофосфорной кислотой.  $\epsilon$ -цирконийфосфат кристаллизуется в виде гексагональных пластинчатых кристаллов, длина которых составляет 4 мкм, ширина 1 мкм и толщина 0,5 мкм.  $\epsilon$ -Цирконийфосфата является безводной формой фосфатов. Полный переход в пиррофосфат циркония  $\text{ZrP}_2\text{O}_7$  наблюдается при температурах порядка 900 К [110].

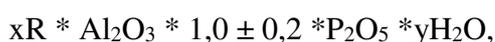
### ***AIP***

Для алюмофосфата кристаллическими формами являются молекулярные сита  $\text{AlPO}$ , некоторые структуры которых приведены на Рисунке 15. Широкое распространение получили материалы  $\text{AlPO-5}$ ,  $\text{AlPO-34}$ ,  $\text{AlPO-18}$ , а также аналоги алюмофосфатов с введением ионов кобальта, железа или кремния ( $\text{SAPO-34}$  и др.) [95, 116, 117].



**Рисунок 15. Структуры алюмофосфатов [132]**

По сравнению с кристаллическими фосфатами титана и циркония синтез АІРО гораздо более трудоемкий и зависит от множества факторов. В общем случае синтез схож с методом получения цеолитных материалов (гидротермальный темплатный синтез) и включает следующие этапы: образование геля из источников фосфора, алюминия и темплата, старение, кристаллизацию, отмывку и прокаливание [95]. Синтез большинства АІРО проводят при рН = 3-6 и соотношении АІ/Р=0,8-1,7. Температуры синтеза лежат в диапазоне 100-250°С. В качестве органических темплатов чаще всего используют амины или алкиламмоний ионы [133]. Выбор темплата становится одной из основных задач при подготовке синтеза АІРО. Например, АІРО-5 может быть получен с использованием большого числа различных органических темплатов, тогда как АІРО-16 синтезируется в присутствии только одного соединения – хинуклидин [134]. Обобщенный состав АІРО<sub>4</sub> можно представить в следующем виде:

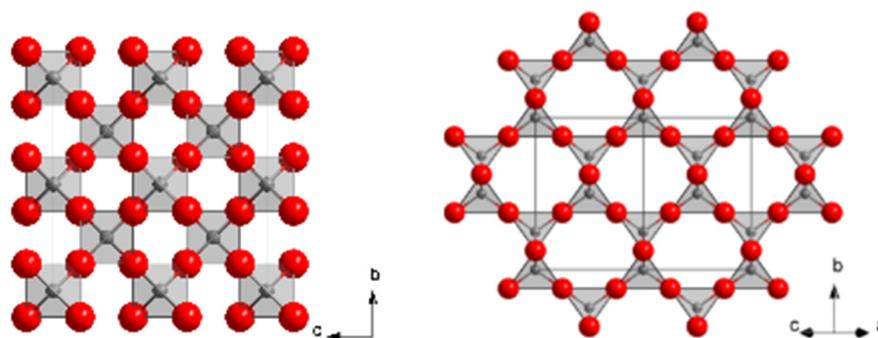


где R - амин или четвертичный ион аммония.

Для удаления темплата молекулярные сита АІРО<sub>4</sub> прокаливают при 400-600°С, получая микропористый алюмофосфатный материал. Для кристаллических материалов АІРО<sub>4</sub> характерно большое разнообразие структурных типов и широкий диапазон размеров и объема пор, превышающих размеры пор, известных ранее для цеолитных молекулярных сит. Алюмофосфаты обладают превосходной термической и гидротермической стабильностью, до 1000°С и 600°С, соответственно [95].

### ***ВР***

Фосфаты бора представляют собой кристаллические материалы со структурой β-кристобаллита (Рисунок 16):



**Рисунок 16. Кристаллическая структура  $\beta$ -кристобаллита**

В одной из первых работ по изучению фосфатов бора отмечается, что существует 2 вида данного материала – растворимые и нерастворимые в воде фосфаты [125, 135]. Для получения нерастворимого соединения вначале смешивают растворы борной и ортофосфорной кислоты, которые упаривают на водяной бане. Полученные растворимые кристаллы прокалывают при температуре  $1000^{\circ}\text{C}$  с получением конечной кристаллической формы нерастворимого фосфата бора. В последующих работах уточняется, что источником бора кроме борной кислоты могут выступать различные органические соли бора, а для получения нерастворимого соединения температуру прокалывания можно варьировать от  $400$  до  $800^{\circ}\text{C}$  [135-137]. Соотношение В/Р может варьироваться от 0,4 до 1,5.

Отдельно стоит упомянуть работу [135], в которой авторы получают фосфаты бора с относительно развитой площадью поверхности. Для бор фосфатов этот вопрос имеет особое значение, т.к. кристаллические формы имеют удельную площадь поверхности до  $10\text{ м}^2/\text{г}$ , что сильно ограничивает область их применения как катализаторов. Для решения этой проблемы авторы предлагают использовать органические соли (тетраэтил- или тетраизопропилбораты) как источники бора. Полученные материалы могут характеризоваться удельной площадью поверхности до  $100\text{ м}^2/\text{г}$ .

## **2.3.2. Физико-химические свойства фосфатов**

### *2.3.2.1. Кисотно-основные свойства*

Все описанные фосфаты являются кислотными системами и обладают Льюисовской и Бренстедовской кислотностью. Сила кислотных центров зависит от природы металла, а также от типа кристаллической структуры. В качестве Бренстедовских кислотных центров могут выступать протоны гидроксильных групп фосфора (или металла), тогда как центрами Льюиса являются координационно ненасыщенные атомы металлов [92].

## *ZrP и TiP*

Считается, что для  $\alpha$ -форм фосфатов циркония и титана характерно наличие как слабых, так и сильных кислотных центров, в обоих случаях в роли кислотных центров выступают группы P-OH, поверхностные и межслойные. Окончательно не установлено, какие из гидроксильных групп являются сильными или слабыми кислотными центрами, и что является причиной различия в кислотной силе центров.

Авторы [110,138] утверждают, что сильными кислотными центрами являются центры Брэнстеда, подтверждая этот факт данными ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина. В литературе существует множество мнений по поводу неоднородности кислотных центров кристаллических цирконий- и титанфосфатов. Наиболее распространенным является предположение, что сила кислотных центров зависит от их положения в структуре материала - в межслойном или внешнем пространстве. Молекулы воды, находящиеся между слоями цирконийфосфата, взаимодействуют с кислотными P-OH группами, что возможно, снижает силу таких кислотных центров. Свободные от воды P-OH группы играют роль сильных центров. Таким образом, можно сказать, что все P-OH группы изначально являются сильными кислотными центрами, а снижение кислотности происходит при взаимодействии с молекулами H<sub>2</sub>O. Это предположение подтверждается тем фактом, что сила центров цирконийфосфатов увеличивается с увеличением температуры прокаливания образцов. При нагревании систем от 100 до 400°C происходит увеличение силы кислотных центров (слабокислотные центры преобразуются в сильнокислотные). Однако при дальнейшем нагревании общая кислотность резко снижается, что объясняется конденсацией гидроксильных групп [139].

Помимо влияния термической обработки на кислотность образцов, также наблюдается зависимость кислотной функции от степени кристалличности [110, 140]: с увеличением кристалличности материалов падает общее число кислотных центров. В общем случае наибольшее число центров характерно для аморфного фосфата циркония, однако это сильно зависит от методики синтеза материала. На поверхности таких систем достаточно много дефектов, которые могут являться кислотными центрами различной силы и различного типа. Для упорядоченных материалов с увеличением степени кристалличности происходит постепенное уменьшение вклада дефектов в общую кислотность образца.

Для аморфных фосфатов циркония характерно наличие центров Брэнстеда и Льюиса разной силы. Соотношение между центрами может меняться в зависимости от выбора методики синтеза катализатора [21, 141, 142], однако в большинстве случаев количество льюисовских центров преобладает.

## ***AlP***

Для фосфатов алюминия с упорядоченной структурой, таких как  $AlPO_4$ -18,  $AlPO_4$ -34, характерно наличие очень небольшого количества слабых кислотных центров Брэнстеда. Для появления брэнстедовской кислотности в систему обычно вводят атомы кремния ( $SAPO$ -34 и др.). При введении на место алюминия двухвалентного металла или замены фосфора на кремний система перестает быть электронейтральной [95, 117]. В структуре материала присутствует отрицательный заряд, который может компенсироваться протоном с на гидроксильных группах, за счет чего и происходит формирование брэнстедовских кислотных центров. Однако данные центры по силе уступают цеолитным материалам [143]. Для алюмофосфатных систем (в отсутствие кремния или других металлов) характерно наличие центров Льюиса ( $Al^{III}$ ), сила которых зависит от типа материала [143]. В случае  $AlPO_4$ -5 авторами [144,145] были обнаружены только слабые центры, однако в системе  $AlPO_4$ -18 присутствуют и сильные льюисовские центры.

Для аморфных фосфатов алюминия наблюдается немного иная картина. Сила и количество центров варьируется в зависимости от соотношения  $Al/P$ , а также от возможного присутствия кристаллической фазы. Авторы [129] отмечают значительное количество слабых и средних по силе центров для аморфных систем  $AlP$ , однако при увеличении содержания фосфора количество центров резко падает.

## ***NbP***

Фосфаты ниобия, как и все остальные перечисленные аморфные фосфаты, также характеризуются наличием кислотных центров разного типа и силы [146]. Общее количество кислотных центров сильно зависит от условий прокаливания материалов. При повышении температуры обработки  $NbP$  с 400 до 700°C авторы наблюдали значительное падение количества кислотных центров. В работе [147] утверждают, что для системы  $NbOPO_4$  характерно наличие большего числа брэнстедовских кислотных центров, по сравнению с ниобиевой кислотной, за счет присутствия групп  $P-OH$ . Кроме того, отмечают, что в системе присутствует определённое количество центров Льюиса.

Авторами [148] приводятся данные по ИК спектроскопии адсорбированного ацетонитрила на фосфатах ниобия. Полученные результаты говорят о наличии большого количества центров Льюиса средней силы на поверхности катализатора. Отмечается, что по силе данные центры гораздо слабее, чем для фосфатов алюминия или ванадия. В [149] исследуется каталитическая дегидратация глюкозы на аморфных фосфатах ниобия. Авторы утверждают, что все системы имеют как центры Льюиса, так и Брэнстеда, однако их количество также сильно уменьшается с увеличением температуры прокаливания образцов.

## **BP**

Для фосфатов бора, как и для многих других фосфатов, важным фактором кислотной функции является температура прокаливания образца и соотношение В/Р [150]. В литературе отмечают присутствие обоих типов центров – Льюиса и Бренстеда. Считается, что при увеличении содержания фосфора в системе количество бренстедовских центров преобладает над центрами Льюиса и наоборот, с увеличением содержания бора растет количество льюисовских центров [151].

### *2.3.2.2. Пористость и поверхность*

Удельная площадь поверхности, объём и средний размер пор являются важными характеристиками для твердых каталитических систем. В случае фосфатов металлов большинство кристаллических форм (за исключением  $\text{AlPO}$ ) не обладают развитой поверхностью или наличием пор. С увеличением кристалличности структуры, площадь поверхности снижается. Для всех кристаллических образцов фосфатов циркония или титана площадь поверхности не превышает 10-30  $\text{м}^2/\text{г}$  [110, 111]. Не является исключением и кристаллический фосфат бора, для которого характерна удельная площадь поверхности около 15  $\text{м}^2/\text{г}$ . Как уже отмечалось выше, улучшить поверхностные характеристики в данном случае позволяет использование органических солей бора при синтезе материалов.

Аморфные системы, напротив, обладают высокой поверхностью. В зависимости от методов синтеза площадь поверхности таких материалов варьируется от десятков до сотен  $\text{м}^2/\text{г}$ . При синтезе мезопористого фосфата циркония в ходе темплатного синтеза с использованием органических аммонийных оснований или галогенидов формируется упорядоченная структура пор со средним диаметром 30-40 Å и удельной площадью поверхности 100-200  $\text{м}^2/\text{г}$  [142]. Однако стоит отметить, что темплатный метод синтеза всегда требует более тщательного подхода и дорогостоящих реагентов. Также для выжигания темплатов после синтеза и формирования упорядоченной структуры необходимо прокалывать образцы при температурах выше 500°C, что впоследствии может сказаться на уменьшении общей кислотности систем.

Отдельно стоит упомянуть кристаллические фосфаты алюминия  $\text{AlPO}_4$ , которые, являясь молекулярными ситами, имеют систему упорядоченных каналов, размеры которых зависят от типа структуры. В зависимости от размера пор эти материалы можно классифицировать как широкопористые ( $\text{AlPO-5}$ ,  $\text{AlPO-36}$ ), мезо- ( $\text{AlPO-11}$ ) и узкопористые ( $\text{AlPO-18}$ ,  $\text{AlPO-34}$ ). Помимо этого, отдельно всегда упоминаются образцы с очень широкими и очень узкими порами

– AlPO-8 и AlPO-16 соответственно [95]. Аморфные фосфаты алюминия также обладают развитой поверхностью. В работе [128] авторы предлагают метод синтеза аморфных фосфатов без участия темплата с удельной площадью в диапазоне от 300 до 500 м<sup>2</sup>/г.

Для фосфатов ниобия в литературе отмечается прямая зависимость величины удельной площади поверхности от времени старения геля в маточном растворе. Так в работе [146] авторы приводят данные для материалов с S<sub>уд</sub> от 20 до 240 м<sup>2</sup>/г.

\*\*\*

Таким образом, можно заключить, что для большинства аморфных металлофосфатов характерна развитая поверхность S<sub>уд</sub> от 100 до 400 м<sup>2</sup>/г и большое количество кислотных центров разной силы и природы. Для кристаллических форм фосфатов увеличение значения удельной площади поверхности является сложной задачей, которая может быть решена путем использования органических солей в качестве источников металла, органических темплатов, а также путем варьирования условий синтеза (температуры и времени старения, температуры прокаливания полученных систем). Общая кислотность кристаллических образцов также сильно зависит от метода их приготовления и соотношения Me/P. Такое разнообразие в кислотных и поверхностных характеристиках делают фосфатные системы перспективными катализаторами большого спектра кислотно-катализируемых реакций, таких как синтез олефинов из метанола, дегидратация спиртов и сахаров, процессов полимеризации, изомеризации и многих других.

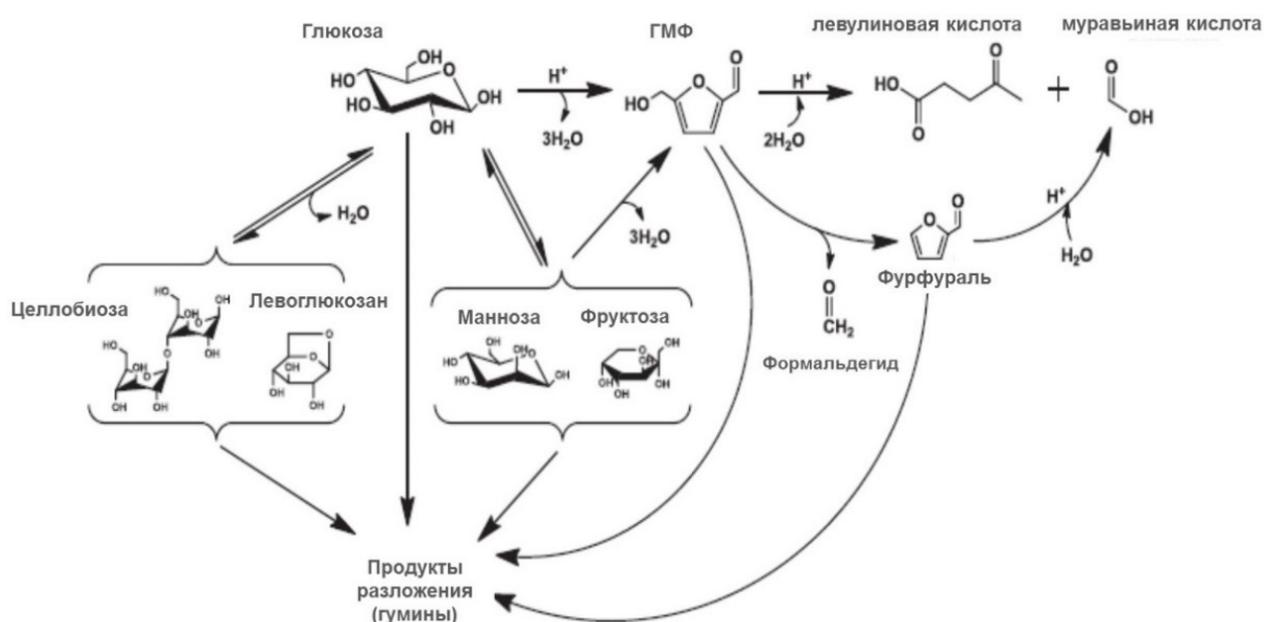
### **2.3.3. Каталитические свойства в процессах дегидратации спиртов**

Фосфаты металлов широко используются как катализаторы дегидратации различных одноатомных спиртов [151-153], а также в реакциях этерификации и альдольной конденсации [154-156]. Кроме того, в последнее время появился ряд работ, описывающих фосфаты различных металлов (ниобия, циркония, бора и др.) как катализаторы конверсии сахаров [21, 142, 149, 157].

Анализ литературных данных показал, что фосфаты металлов являются эффективными катализаторами процессов дегидратации метанола, трет-бутанола и др. Процесс конверсии метанола в олефины занимает важное место в переработке газа и угля. Системы на основе AlPO-18, AlPO-34, SAPO-34 являются классическими катализаторами данного процесса [158, 159]. Кроме того, в более ранних работах отмечалось, что кристаллические фосфаты циркония, и титана, а также аморфного фосфата ниобия также могут катализировать данную реакцию [111, 120]. В основном авторы сходятся во мнении, что для конверсии метанола необходимы кислотные центры Брэнстеда.

Помимо конверсии метанола, фосфаты циркония, бора, титана, ниобия являются активными катализаторами дегидратации таких одноатомных спиртов, как пентанол-1, циклогексанол, трет-бутанол и др. Авторы отмечают высокую селективность альфа-цирконийфосфата в реакции дегидратации циклогексанола [111]. В реакции дегидратации трет-бутанола на борфосфатном катализаторе отмечается падение активности катализатора при повышении температуры реакции выше 150°C. Авторы связывают это с тем, что при повышенной температуре происходит десорбция воды с кислотных центров системы, в результате чего уменьшается число центров Брэнстеда [151]. Тот факт, что активность катализатора падает говорит о том, что в данной реакции необходима брэнстедовская кислотность. В свою очередь в реакции изомеризации циклогексанон оксима до капролактама по перегруппировке Бекмана важна роль льисовских центров, и при увеличении числа брэнстедовских центров активность катализаторов значительно снижалась [151].

Продукты переработки биомассы – дешевое сырье для производства множества полезных соединений. Основным сырьём в данном случае являются поли- или моносахариды, такие как глюкоза, ксилоза или фруктоза. Дегидратация моносахаридов приводит к образованию 5-гидрокси-метил-2-фуральдегида (ГМФ), который в свою очередь превращается в левулиновую кислоту или фурфурол (Рисунок 17).

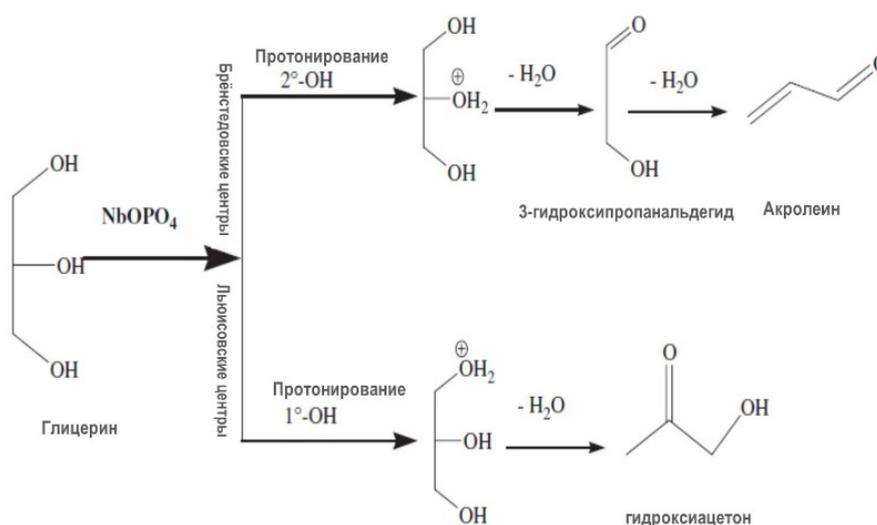


**Рисунок 17. Схема конверсии сахаров в фурфурол и левулиновую кислоту [21]**

Фурфурол является прекурсором для фурана и, соответственно, ТГФ, а также используется как растворитель диенов. Левулиновая кислота используется в фармацевтике, а также в последнее время считается перспективным сырьем для био-топлива.

В работах [21, 147, 157] приведены интересные данные о селективности процесса в зависимости от соотношения центров Брэнстеда и Льюиса на фосфатах ниобия, титана и циркония (как аморфных, так и кристаллических). Авторы отмечают высокую активность всех фосфатов в конверсии сахаров. Почти во всех работах описывается одинаковая закономерность – при увеличении числа льюисовских центров активность катализатора выше, однако селективность по кислоте невысокая из-за протекания реакции изомеризации глюкозы в фруктозу, а также образования больших количеств ГМФ. При наличии значительного числа центров Брэнстеда активность катализаторов снижается, однако селективность по кислоте растет, а промежуточный ГМФ практически отсутствует в реакционной смеси.

Другим интересным процессом с участием фосфатов ниобия и циркония является дегидратация глицерина до акролеина и гидроксиацетона [22, 142, 149] (Рисунок 18). Данная реакция наиболее близка к процессу дегидратации 2,3-бутандиола на твердых катализаторах. Авторы наблюдают четкую зависимость селективности процесса от типа кислотных центров. Наличие брэнстдовской кислотности приводит к образованию 3-гидроксипропаналя, который затем превращается в акролеин. Центры Льюиса в свою очередь способствуют протонированию крайних гидроксигрупп и образованию гидроксиацетона [149].



**Рисунок 18. Дегидратация глицерина на фосфатных катализаторах [149]**

Дегидратация по первому пути приводит к образованию термодинамически более стабильного продукта, тогда как дегидратация по второму пути способствует образованию кинетического продукта. Центры Льюиса в данном случае проявляют большую селективность в

процессе дегидратации, в то время как брэнстедовская кислотность вносит вклад в образование всех продуктов реакции. В работе [126] приводится пример использования фосфатов ниобия и бора в реакции дегидратации 2-метилбутанала до изопрена. Авторы предлагают схему механизма процесса, в которой участвуют как льюисовские, так и брэнстедовские центры.

Все приведенные примеры указывают на то, что фосфатные катализаторы являются эффективными катализаторами реакций дегидратации. Высокая активность и селективность фосфатных систем в данных процессах связана с их устойчивостью к водной среде, а также с возможностью синтеза материалов с различным соотношением кислотных центров разного типа. На сегодняшний момент в литературе нет конкретных примеров использования фосфатов металлов в реакции дегидратации 2,3-бутандиола. Однако на основе литературных данных по физико-химическим и каталитическим свойствам данных систем, можно предположить высокую эффективность фосфатов в этом процессе.

\*\*\*

Таким образом, можно заключить, что фосфаты различных металлов являются активными катализаторами процессов дегидратации. Исследование их физико-химических и каталитических свойств в процессе дегидратации 2,3-бутандиола, а также исследование механизма процесса на поверхности твердых фосфатов представляет большую теоретическую и практическую значимость.

### 3. Экспериментальная часть

#### 3.1. Синтез катализаторов

##### 3.1.1. Фосфаты металлов

**NbP** Фосфат ниобия синтезировали из оксида ниобия  $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$  (5г), который обрабатывали раствором фосфорной кислоты (0,5М) при 80°C. Полученную смесь перемешивали в течение 7 часов, после чего охлаждали до комнатной температуры, отфильтровывали и промывали водой до pH=5. Полученный образец сушили при 110°C, после чего прокаливали в токе сухого воздуха при 400°C в течение 3 часов [119].

**AlP** Фосфат алюминия получали прибавлением раствора  $NH_4OH$  (25%) при постоянном перемешивании к водному раствору 1М смеси, содержащей эквимолярное количество  $AlCl_3$  и ортофосфорной кислоты [126]. Раствор аммиака добавляли до pH=7. Образовавшийся осадок оставляли в маточном растворе на 18 часов при комнатной температуре, после чего отфильтровывали и промывали дистиллированной водой. Полученный образец сушили при 110°C, после чего прокаливали в токе сухого воздуха при 500°C в течение 3 часов.

**TiP** Фосфат титана синтезировали согласно методике [160]. В отличие от вышеописанных систем, в качестве источника металла выступала органическая соль буюксида титана  $Ti(OBu)_4$ . 5г соли растворяли в этиловом спирте (99%). Полученную смесь прибавляли к 300 мл 0,1М раствора  $H_3PO_4$ . Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 1 часа и при 80°C в течение суток. Осадок отфильтровывали и промывали водой, после чего сушили при 110°C и прокаливали в токе сухого воздуха при 500°C в течение 3 часов.

**BP** Фосфат бора синтезировали из органической соли – триизопропилбората  $(B(i-PrO)_3)$ .  $B(i-PrO)_3$  смешивали с фосфорной кислотой (85%) в соответствии с мольным соотношением  $B/P=1$  [135, 161]. Полученную смесь нагревали до 120°C до полного испарения воды и изопропанола. Белый осадок сушили в вакуумном шкафу при 110°C в течение 3 часов и прокаливали в токе сухого воздуха при 500°C в течение 3 часов.

**ZrP** Для приготовления аморфного цирконийфосфата использовалась методика [162]. Мольное соотношение  $Zr/P$  варьировали от 1/4 до 1. К водному раствору  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  (1М) добавляли раствор  $H_3PO_4$  (0,5М) в необходимом соотношении. Образовавшийся гель перемешивали в течение 30 минут, после чего фильтровали и промывали водой. Сушка геля при

110°C с последующим прокаливанием в токе сухого воздуха при 400°C в течение 3 часов проводилась для получения образца ZrP(0,5)-w-400.

**ZrP-e** Для синтеза серии ZrP(x)-e аналогично полученный гель фосфата циркония перемешивали с этанолом (10 мл/1 г образца) в течении 1 часа, отфильтровывали и промывали спиртом. Данная процедура проводилась 3 раза. Полученный образец сушили при 110°C и прокаливали в токе сухого воздуха при выбранной температуре от 400°C до 1200°C в течение 3 часов.

**$\alpha$ -ZrP** Для приготовления  $\alpha$ -цирконийфосфата использовалась методика [110]. К водному раствору цирконилхлорида  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  (1M) добавляли раствор  $H_3PO_4$  (0,5M) при постоянном перемешивании. Полученный гель отфильтровывали и промывали водой, после чего добавляли 7M раствор  $H_3PO_4$ . Смесь кипятили в течение 20 ч, после чего также отфильтровывали и промывали водой. Образец сушили при 110°C с последующим прокаливанием в токе сухого воздуха при 400°C в течение 3 часов.

**$\gamma$ -ZrP** Синтез  $\gamma$ -цирконийфосфата проводили согласно методике [131]. К 2M раствору гидрофосфата натрия  $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$  добавляли 0,7M раствор  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  при быстром перемешивании. pH доводили до 2 концентрированной HCl. Полученная смесь загружалась в автоклав, гидротермальный синтез проводили при 170°C в течение 7 суток. Образовавшийся  $\gamma$ -цирконийфосфат отфильтровывался, промывался водой. Для обмена ионов  $Na^+$  на  $H^+$  проводили 3-стадийный ионный обмен в 1M растворе HCl. Полученный образец сушили при 110°C и прокаливали при 400°C в течение 3 часов.

Условные обозначения, синтез и элементный состав фосфатных катализаторов приведены в Таблице 4.

**Таблица 4.** Характеристики образцов

Обозначение	Синтез	Me/P, моль/моль	T прокаливания, °C
ZrP	$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ + $H_3PO_4$	0,6	400
ZrP(0,5)-e-400	$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ + $H_3PO_4$ / EtOH	0,5	400
ZrP(1)-e-400	$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ + $H_3PO_4$ / EtOH	0,8	400
ZrP-(0,5)-e-550	$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$	0,5	550

	+ H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>		
ZrP(0,5)-e-1200	ZrOCl <sub>2</sub> *8H <sub>2</sub> O + H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,5	1200
α-ZrP-400	Гель ZrP +H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,5	400
γ-ZrP-400	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> *2H <sub>2</sub> O + ZrOCl <sub>2</sub> *8H <sub>2</sub> O	0,6	400
TiP	Ti(OBu) <sub>4</sub> + H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,5	500
NbP	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> *nH <sub>2</sub> O + H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	2,5	400
AlP	AlCl <sub>3</sub> + H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1,5	500
BP	B(i-PrO) <sub>3</sub> + H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1	500
<b>Цеолитные и оксидные катализаторы</b>	<b>Синтез</b>	<b>Si/Al</b>	<b>Фазовый состав</b>
H-BEA(75)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -BEA 550°C	75	BEA
deAl BEA	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -BEA + HNO <sub>3</sub> , 550°C	960	BEA
Zr-BEA	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -BEA + HNO <sub>3</sub> , + ZrOCl <sub>2</sub> *8H <sub>2</sub> O/DMCO, 550°C	90**	BEA
H-MFI(40)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -MFI 550°C	40	MFI
H-MFI(140)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -MFI 550°C	140	MFI
H-Y(30)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -Y, 550°C	30	Y
H-Y(40)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -Y, 550°C	40	Y
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	500°C	-	γ- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
SiO <sub>2</sub>	500°C	-	Аморфный
ZrO <sub>2</sub>	ZrOCl <sub>2</sub> *8H <sub>2</sub> O + NH <sub>4</sub> OH, 400°C	-	аморфный

\* - Количество адсорбированного NH<sub>3</sub>

\*\* - Si/Zr

### 3.1.2. Цеолитные материалы

В работе использовались коммерчески доступные цеолиты BEA, MFI, Y различных марок фирмы Zeolyst.

Для получения образца Zr-BEA в качестве исходного цеолита BEA (75) использовали цеолит фирмы "Zeolyst" марки CP 811E-150 с соотношением Si/Al=75 в H-форме (H-BEA). Введение циркония в катализатор проводили методом пост-синтетического модифицирования. Цеолит BEA (75) вначале деалюминировали путем трехкратной обработки концентрированной азотной кислотой, после чего полученный образец обрабатывали раствором  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  в ДМСО. Деалюминированный цеолит BEA (deAl BEA) также использовали в качестве катализатора с низким содержанием кислотных центров.

Все образцы прокаливались в токе сухого воздуха при температуре  $550^\circ C$  в течение 6 часов. Условные обозначения и характеристики используемых образцов представлены в Таблице 4.

### **3.1.3. Оксидные системы**

В качестве кислотных катализаторов сравнения использовали  $\gamma-Al_2O_3$  (UOP) как материал с льюисовской кислотностью, а также  $SiO_2$  фирмы Cariac, Fuji Silysia Chemical Ltd в качестве слабокислотного образца. Коммерческие оксиды прокаливали в токе сухого воздуха при  $500^\circ C$ .

Оксид циркония  $ZrO_2$  синтезировали прямым осаждением из раствора цирконилхлорида  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  раствором аммиака. Полученный осадок отфильтровывали, промывали водой и прокаливали при  $400^\circ C$  в токе сухого воздуха в течение 4 часов.

## **3.2. Физико-химические методы исследования**

### **3.2.1. Рентгенофазовый анализ (РФА)**

Структуру и фазовый состав образцов определяли методом рентгенофазового анализа на дифрактометре "Bruker D2 Phaser" с  $Cu K\alpha$ -излучением в диапазоне  $2\theta$   $5 \div 80^\circ$  с шагом  $0,1^\circ$ . Идентификацию фаз проводили в соответствии с базами данных COD и ICDD PDF2.

### **3.2.2. Элементный анализ**

Для определения элементного состава систем использовали метод рентгенофлуоресцентного анализа. Измерения проводили на рентгеновском флуоресцентном кристалл-дифракционном сканирующем спектрометре «Спектроскан МаксGF2E» фирмы «Спектрон» с

рабочим напряжением 40кВ и силой тока 50мкА. Порошкообразные образцы прессовали в виде таблеток массой 200 мг. Содержание металлов определяли методом калибровки.

Для определения содержания бора и натрия использовали метод атомно-адсорбционной спектрофотометрии. Навеску образца в платиновой чашке обрабатывали концентрированными  $H_2SO_4$  и  $HF$  с последующим упариванием, остаток растворяли в 1М растворе  $HCl$ . В полученном растворе определяли содержание  $Na$  и  $B$  с использованием атомно-адсорбционного спектрофотометра ААС-3.

### **3.2.3. Термогравиметрический анализ**

Термогравиметрический анализ катализаторов осуществляли на приборе SDT Q600 (TA Instruments) с регистрацией теплового потока и соответствующего изменения массы. Нагрев образца массой 25 мг фракции 1-0,5 мм проводился в интервале температур 25-800°C со скоростью 10 град/мин в токе сухого воздуха со скоростью потока 100 мл/мин. Результатом эксперимента являлась зависимость скорости изменения массы образца ( $dm/dT, \%/^{\circ}C$ ) от температуры ( $^{\circ}C$ ).

### **3.2.4. Адсорбционные измерения**

Удельную площадь поверхности и общий объем пор образцов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота. Адсорбционные измерения проводили на автоматическом сорбтометре ASAP 2010 (Micromeritics, USA). Перед измерением все образцы были вакуумированы при 120°C и давлении  $10^{-1}$  мм рт.ст. в течение 2 часов. Расчёт удельной поверхности проводился по методу БЭТ. Количественную обработку изотерм адсорбции азота проводили с помощью пакета программ, входящих в комплектацию прибора.

### **3.2.5. Термопрограммированная десорбция аммиака (ТПД $NH_3$ )**

Для изучения кислотно-основных свойств полученных образцов использовали метод термопрограммированной десорбции аммиака (ТПД  $NH_3$ ), измерения проводили на приборе УСГА-101 («УНИСИТ»). Исследуемый образец массой 0,1 г помещали в кварцевый реактор и прокачивали в токе сухого воздуха при температуре 500°C в течение 1 часа с последующей продувкой азотом. Насыщение образцов осуществляли в токе осушенного аммиака,

разбавленного азотом (1:20), в течение 30 минут. Удаление физически адсорбированного аммиака проводили при 100°C в токе сухого гелия (со скоростью 30 мл/мин) в течение 1 часа, затем образец охлаждали до комнатной температуры. Для получения кривой ТПД производили линейный подъём температуры до 800°C со скоростью 7 °C/мин. Выделяющийся аммиак детектировали катарометром. Сигналы от детектора и от датчика температуры регистрировали параллельно через многоканальный АЦП с помощью программы ESOCHROM.

### **3.2.6. ИК-спектроскопия**

ИК-спектры регистрировали на спектрометре Protege 460 (Nicolet) с Фурье-преобразованием. Спектрометр укомплектован МТС-детектором, съёмка в области структурных колебаний производилась в интервале 2000–400 см<sup>-1</sup> с разрешением 4 см<sup>-1</sup>.

Дегидратацию образцов и адсорбцию молекул зондов проводили на вакуумной установке с рабочим вакуумом 5\*10<sup>-4</sup> Па, оснащенной датчиками абсолютного давления. Перед экспериментом образцы катализаторов вакуумировали, затем нагревали до 280-450°C со скоростью 0,5 град/мин и прокаливали при необходимой температуре до достижения вакуума ≤1\*10<sup>-3</sup> Па. После чего систему охлаждали до температуры 150°C и проводили адсорбцию молекул-зондов (пиридин Py). Количество адсорбированных реагентов контролировали по давлению. Для адсорбции СО использовали низкотемпературную ячейку для регистрации ИК-спектров в статических условиях. Перед экспериментом образцы катализаторов вакуумировали, нагревали до 450°C со скоростью 0,5 град/мин и прокаливали при данной температуре до достижения вакуума ≤1\*10<sup>-3</sup> Па. Адсорбцию молекул-зондов проводили при температуре -173°C. Давление контролировали с помощью датчика Barocell.

### **3.2.7. Сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия**

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

### 3.3. Методология квантово-химических расчетов

Исследование проводилось методом функционала плотности в программных пакетах Gaussian 09 [163], ORCA [164]; ПРИРОДА [165-167].

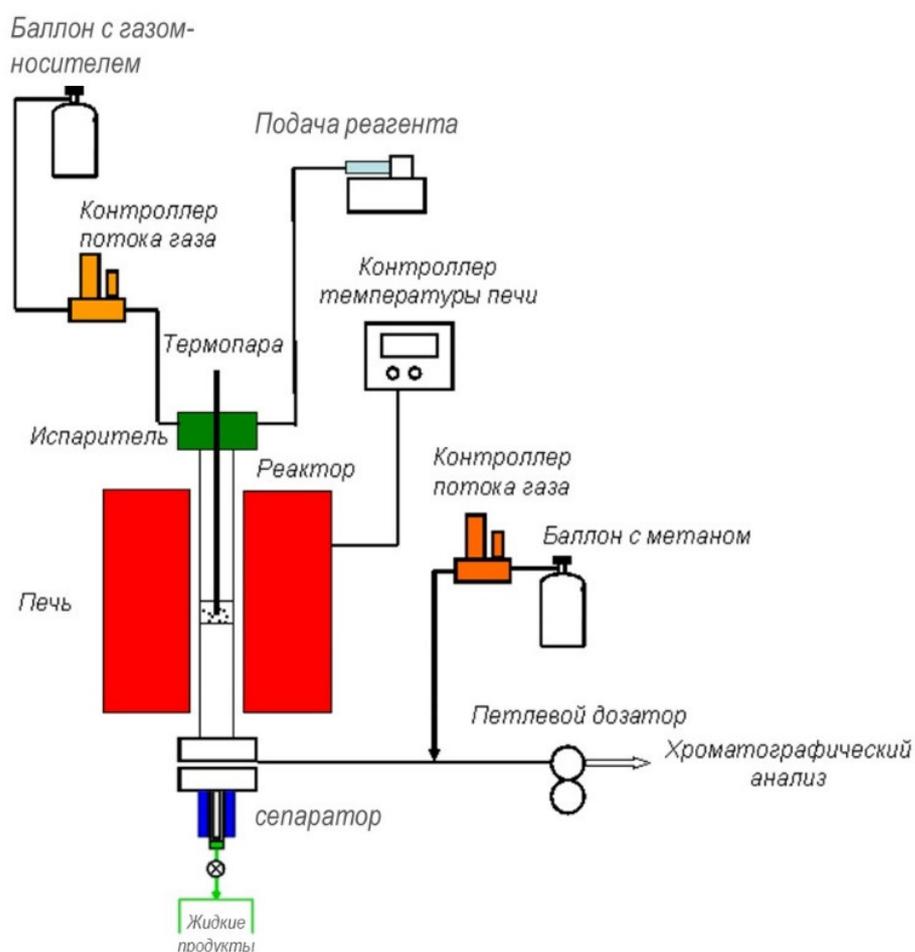
Структуры реагентов, продуктов, интермедиатов и переходных состояний были полностью оптимизированы в рамках метода функционала плотности с использованием гибридного обменно-корреляционного функционала B3LYP [168] с базисным набором 6-311++G(d,p) для малых молекулярных систем. Для сложных молекулярных моделей, содержащих фрагменты фосфата циркония, полную оптимизацию проводили с использованием гибридного обменно-корреляционного функционала B3LYP с трехэкспоненциальным базисным набором def2-TZV2p [169] и псевдо-потенциалами LANL2 [170]. Соответствие переходных состояний другим переходным состояниям, продуктам и исходным веществам на ППЭ проверялось при помощи метода внутренней координаты реакции (Intrinsic Reaction Coordinate - IRC). Стационарные точки на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) идентифицировались на основе анализа Гессианов. Поправки на энергию нулевых колебаний рассчитывались в приближении гармонического осциллятора. Термодинамические функции рассчитывались в приближении «жесткий ротатор - гармонический осциллятор» по формулам статистической термодинамики.

Расчет энергетических параметров для малых молекулярных систем проводился методом связанных кластеров с учетом однократных и двукратных возбуждений (CCSD) и базисным набором 6-311++G(3df,2p), позволяющим лучше описывать электронную корреляцию. Энергетические параметры для молекулярных моделей, содержащих атомы циркония, рассчитывались в рамках метода функционала плотности с использованием гибридного обменно-корреляционного функционала B3LYP с трехэкспоненциальным базисным набором def2-TZV2p [169] и псевдо-потенциалами LANL2 [170].

### 3.4. Каталитический эксперимент

Каталитическую активность полученных систем исследовали в реакции дегидратации 2,3-бутандиола. Реакцию проводили в кварцевом реакторе проточного типа при атмосферном давлении, температурах 200-500°C, температуру измеряли термопарой, помещенной в карман реактора, находящейся в слое катализатора (Рисунок 19). В качестве газа носителя использовали азот со скоростью подачи 25 мл/ч, также проводились эксперименты с заменой газа-носителя на

водород и с увеличением скорости потока газа. Подача сырья в систему производилась с помощью шприцевого насоса; массовую скорость подачи варьировали в интервале 1-600 ч<sup>-1</sup>. В качестве газа-носителя использовался азот, который подавался в систему с помощью контроллера потока газов. Для перевода в газовую фазу исходное сырье нагревалось в испарителе. После прохождения слоя катализатора поток газообразных продуктов дополнительно смешивался с известным потоком внешнего стандарта (метан) и поступал на хроматографический анализ. Жидкие продукты реакции на выходе из реактора попадали в охлаждаемый водой сепаратор и отбирались на хроматографический анализ. Метан и диоксан-1,4 использовали в качестве внешних стандартов для анализа газообразных и жидких продуктов, соответственно.



**Рисунок 19. Схема лабораторной каталитической установки проточного типа**

Продукты реакции анализировали методом газожидкостной хроматографии на капиллярной колонке FFAP (40 м). Анализ осуществляли на хроматографе «Кристалл 2000 М» с пламенно-ионизационным детектором. Обработку хроматограмм производили при помощи программно-аппаратного комплекса «Хроматэк Аналитик 1,5». Коэффициенты соответствия

между площадью пика и массовой долей реагента для пламенно-ионизационного детектора рассчитывали самостоятельно для индивидуальных веществ с использованием бензола в качестве стандарта, а также использовали доступные коэффициенты справочника [171]. Идентификацию продуктов реакции проводили с использованием хроматографа HP5890 с масс-селективным детектором.

Конверсию 2,3-бутандиола, селективности и выходы по продуктам реакции рассчитывали по формулам (1), (2), и (3) соответственно:

$$\text{Конверсия, \%} = \frac{m_{\text{диол вх}} - m_{\text{диол вых}}}{m_{\text{диол вх}}} * 100\% \quad (1)$$

$$\text{Селективность, \%} = \frac{m_i}{\sum m_i} * 100\% \quad (2)$$

$$\text{Выход, \%} = \text{Конверсия, \%} * \text{Селективность} / 100\% \quad (3),$$

где  $m_i$  – масса углеродсодержащих продуктов,  $m_{\text{диол вх}}$  и  $m_{\text{диол вых}}$  – масса 2,3-бутандиола на входе и выходе из реактора.

Для проведения каталитических экспериментов в статическом реакторе использовали стальной реактор автоклавного типа объемом 100 мл, оснащенный входным клапаном для подачи газов. Катализатор помещали в реактор и добавляли предварительно взвешенный исходный реагент. Массовая доля катализатора от общей смеси составляла 5%. Температуру реакции контролировали с помощью хромель-алюминиевой термопары, помещённой в стальной карман реактора. После завершения эксперимента реактор охлаждали, взвешивали, переносили содержимое реактора в колбу и взвешивали колбу с продуктом. В качестве внешнего стандарта использовали диоксан-1,4. Анализ продуктов проводили с помощью метода газожидкостной хроматографии на капиллярной колонке FFAP (40м) на хроматографе «Кристалл 2000 М» с пламенно-ионизационным детектором.

### 3.5. Характеристики используемых веществ

В ходе работы использовались следующие вещества:

- $\text{NH}_4^+$ -MFI (CBV 5524G, 8014, 28014),  $\text{NH}_4^+$ -BEA (CP814C\*),  $\text{NH}_4^+$ -Y (CBV760, 780), “ZEOLYST international”;
- $\text{SiO}_2$ , Cariact, Fuji Silysia Chemical Ltd, Q30;
- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (UOP);

- $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$ , Sigma-Aldrich, 97%;
- $[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_3\text{B}$ , 98+%, AcroSeal;
- $\text{AlCl}_3$ , б/в ЧДА, “РЕАХИМ”;
- $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , Ч, “Реахим”;
- $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , Ч, “Реахим”;
- $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; Ч, “Реахим” ;
- $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 85%;”Экрос”;
- $\text{NH}_4\text{OH}$ , 25%;”Экрос”;
- $\text{HCl}$  конц.;”Экрос”;
- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , 95%, 99%;
- ДМСО, ХЧ, “РЕАХИМ”

Для проведения каталитических экспериментов применялись следующие реактивы:

- 2,3-бутандиол, смесь рацемических и мезоформ, 98%, Sigma-Aldrich;
- 3-бутен-2-ол, 97%, Sigma-Aldrich;
- МЭК, Техн, “Реахим”;
- изобутаналь, Ч, “Реахим”;
- диоксан-1,4, Ч, “Реахим”;
- бензол, ОСЧ, “Компонент-Реактив”;
- метан (99,95 %);
- азот (99,95 %);
- водород (99,95 %);
- сухой воздух.

## 4. Обсуждение результатов

### 4.1. Основные закономерности дегидратации 2,3-бутандиола на фосфатных катализаторах

#### 4.1.1. Кинетика реакции, последовательность образования продуктов на фосфатах

Для определения первичных и вторичных продуктов процесса и установления последовательности их образования были проведены кинетические исследования реакции, в ходе которых массовая скорость подачи бутандиола варьировалась от 1 до 600 ч<sup>-1</sup> [172, 173]. В качестве катализатора был взят аморфный фосфат циркония ZrP, так как цирконийфосфатные катализаторы являются распространёнными катализаторами дегидратации спиртов. В процессе дегидратации глицерина до акролеина данные системы показали высокую активность и селективность по целевому продукту [22]. Помимо этого, данные материалы обладают высокой термостабильностью и устойчивостью к водной среде, что характеризует фосфаты циркония как перспективные катализаторы исследуемого процесса. Основываясь на литературных данных, в качестве исходных условий процесса была выбрана температура, равная 250°C [16-18]. Основными продуктами реакции были бутадиен, МЭК и изобутаналь. Кроме того, наблюдались небольшие количества ненасыщенного спирта и тяжелых C<sub>8</sub>-продуктов, включая диоксоланы. Выходы продуктов в зависимости от конверсии диола приведены на Рисунке 20.

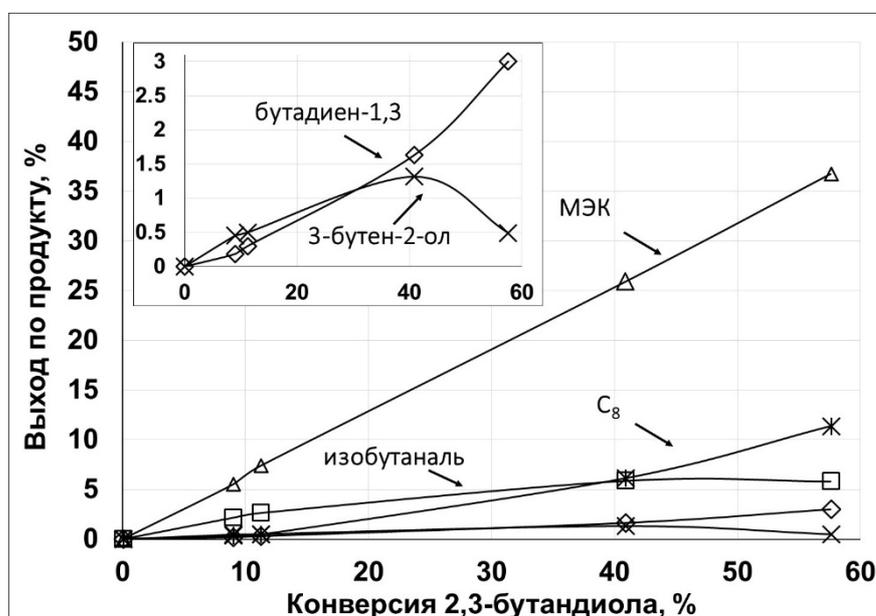


Рисунок 20. Зависимость выхода продуктов дегидратации от конверсии 2,3-бутандиола при 250°C на ZrP

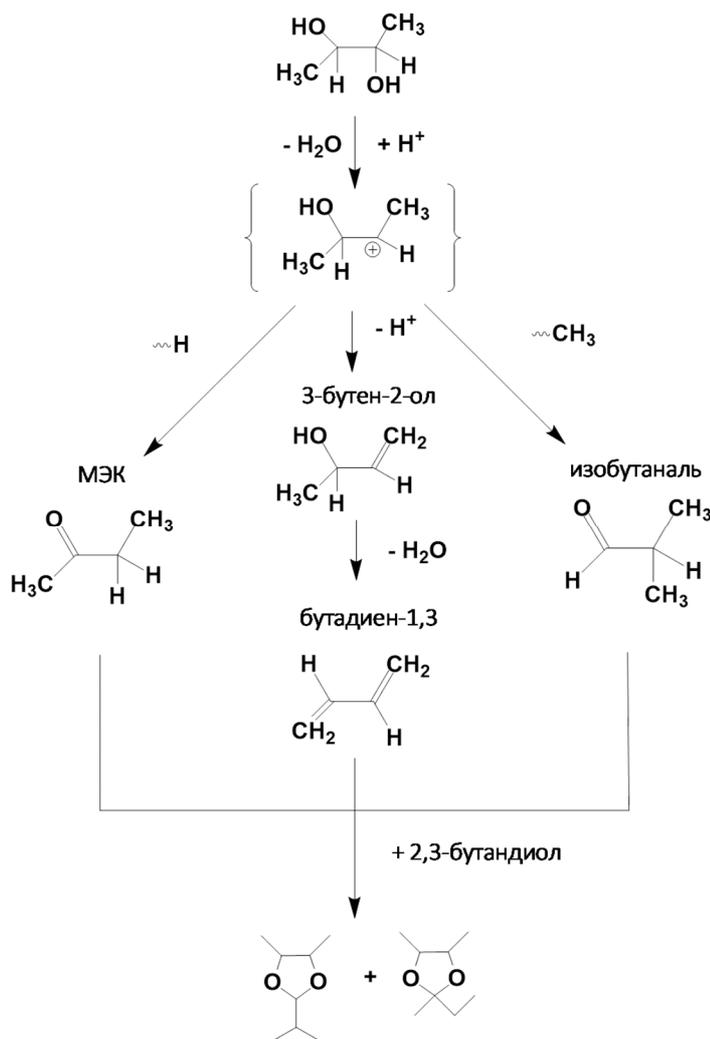
Кинетический анализ кривых производился на основе моделей, рассчитанных в [174] для первичных и вторичных, устойчивых или неустойчивых продуктов реакции. Полученные результаты показали, что кетон и альдегид присутствуют в реакционной смеси уже при низких конверсиях и могут быть отнесены к первичным продуктам реакции. Дальнейшие реакции с участием этих соединений могут приводить к образованию циклических эфиров, в основном – диоксоланов. Это подтверждается видом кинетической кривой для тяжелых продуктов, которая имеет профиль, типичный для продуктов, образовавшихся в ходе взаимодействия исходного реагента с первичными продуктами [174]. Аналогичные соединения наблюдались в работе Tokok et al. [15] в ходе дегидратации 2,3-бутандиола на гетерополикислотах в статическом реакторе. Авторы предполагают, что МЭК и изобутаналь являются исходными реагентами для формирования подобных тяжелых циклических эфиров.

Анализ кинетических кривых при более низких конверсиях позволил обнаружить третий первичный продукт реакции дегидратации диола – 3-бутен-2-ол. Максимальный выход ненасыщенного спирта наблюдается при конверсии около 40%. Дальнейшее падение селективности по спирту совпадает с ростом содержания бутадиена в реакционной смеси. Вид кинетической кривой бутадиена соответствует профилю, характерному для стабильных вторичных продуктов реакции. Аналогичные результаты можно увидеть в работе Duan et al. [80, 93], где исследовали превращение 3-бутен-2-ола и МЭК в присутствии оксидных катализаторов. Ненасыщенный спирт практически полностью превращается в диен, тогда как из кетона в основном образуются бутены, пропилен и этилен. Для подтверждения образования бутадиена-1,3 из ненасыщенного спирта были проведены эксперименты дегидратации 3-бутен-2-ола при 250°C и массовой скоростью подачи сырья 2,5 ч<sup>-1</sup>. Реакция протекала со 100% конверсией и селективностью по бутадиену около 98%. В смеси продуктов наблюдались следовые количества изобутанала и МЭК.

Схема реакции, составленная на основе кинетических исследований, представлена на Рисунке 21. Отщепление одной молекулы воды приводит к образованию 3-бутениум-2-ол катиона, который в дальнейшем может превращаться по следующим трем путям:

- гидридный сдвиг и образование МЭК;
- метильный сдвиг с образованием альдегида;
- отщепление протона приводит к образованию ненасыщенного спирта 3-бутен-2-ола, который в дальнейшем превращается в бутадиен-1,3 в ходе отрыва второй молекулы воды.

Конденсация первичных продуктов в дальнейшем приводит к образованию тяжелых циклических продуктов.



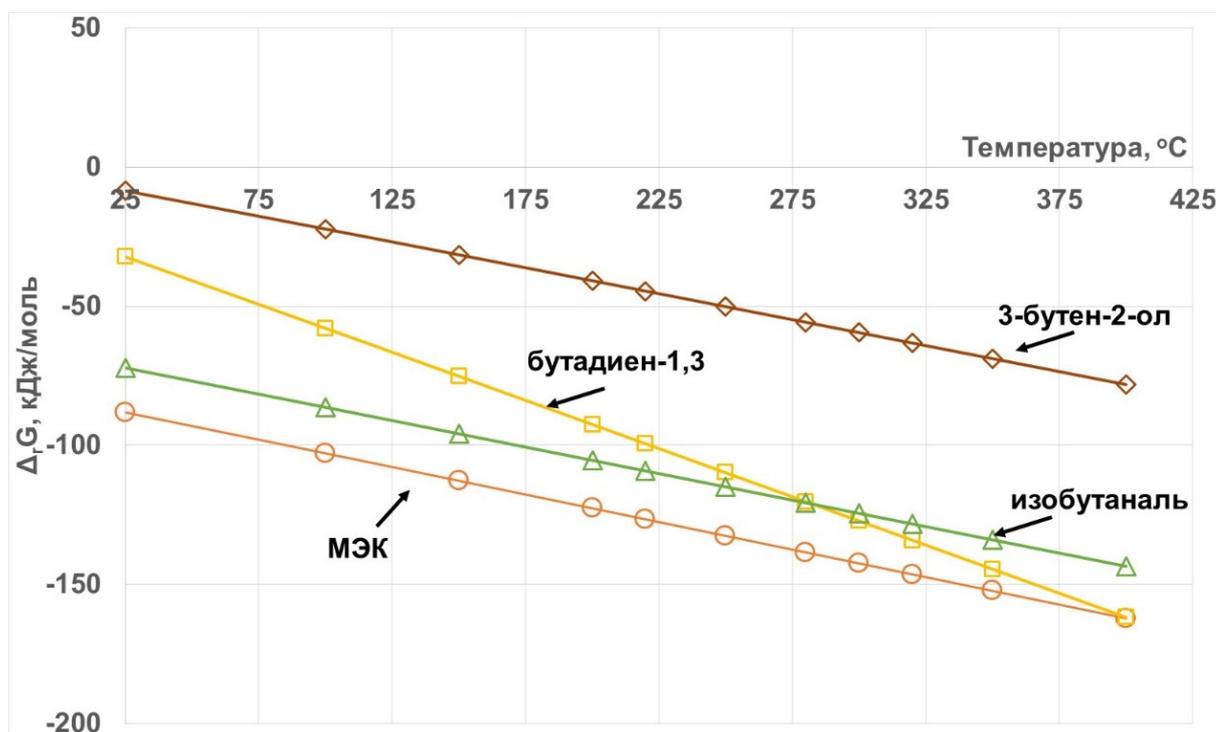
**Рисунок 21. Схема реакции дегидратации 2,3-бутандиола**

Представленная на Рисунке 21 схема реакции хорошо согласуется с литературными данными вне зависимости от типа катализатора - оксидов [18, 19, 70-73], цеолитов [16, 17] или гетерополикислот [15].

#### 4.1.2. Термодинамика реакции

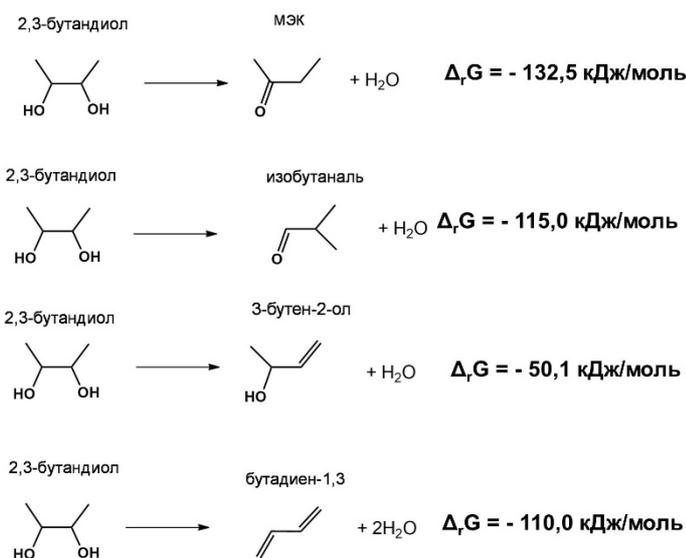
Термодинамический аспект процесса важен для понимания возможности протекания процесса при различных температурах. В литературе представлена только одна работа, в которой рассматривается термодинамика данной реакции [74]. Авторы рассчитывали состав равновесной смеси при различных температурах с помощью пакета программы ASPEN Plus, однако среди продуктов реакции отсутствовал альдегид. Стоит отметить, что наличие еще одного продукта дегидратации может существенно повлиять на состав равновесной смеси.

Так как в литературе не представлены экспериментальные термодинамические данные для 2,3-бутандиола, изобутаналь и 3-бутен-2-ола, изменение энергии Гиббса реакций дегидратации диола рассчитывались на основе параметров поверхности потенциальной энергии (ППЭ), полученных методами молекулярного моделирования. Для учета энтропийной и термической составляющих и оценки энергии Гиббса использовались методы статистической термодинамики. Колебательные уровни энергии рассчитывались в модели гармонического осциллятора, вращательные уровни энергии - в модели жесткого ротатора. Расчет равновесных геометрических параметров исходных соединений и продуктов реакций был проведен методом функционала электронной плотности (DFT) с гибридным функционалом B3LYP и трехэкспонентным базисным набором с поляризационными и диффузными функциями на всех атомах 6-311++G(d,p). Для более точной количественной оценки проводился расчет энергий в стационарных точках методом более высокого уровня точности – методом связанных кластеров с учетом однократных и двукратных возбуждений с базисом 6-311++G(3df,2p). В ходе работы были рассчитаны энергии Гиббса реакций образования четырех индивидуальных продуктов из 2,3-бутандиола. На Рисунке 22 представлены зависимости энергий Гиббса реакций образования диена, МЭК, альдегида и ненасыщенного спирта из диола от температуры.



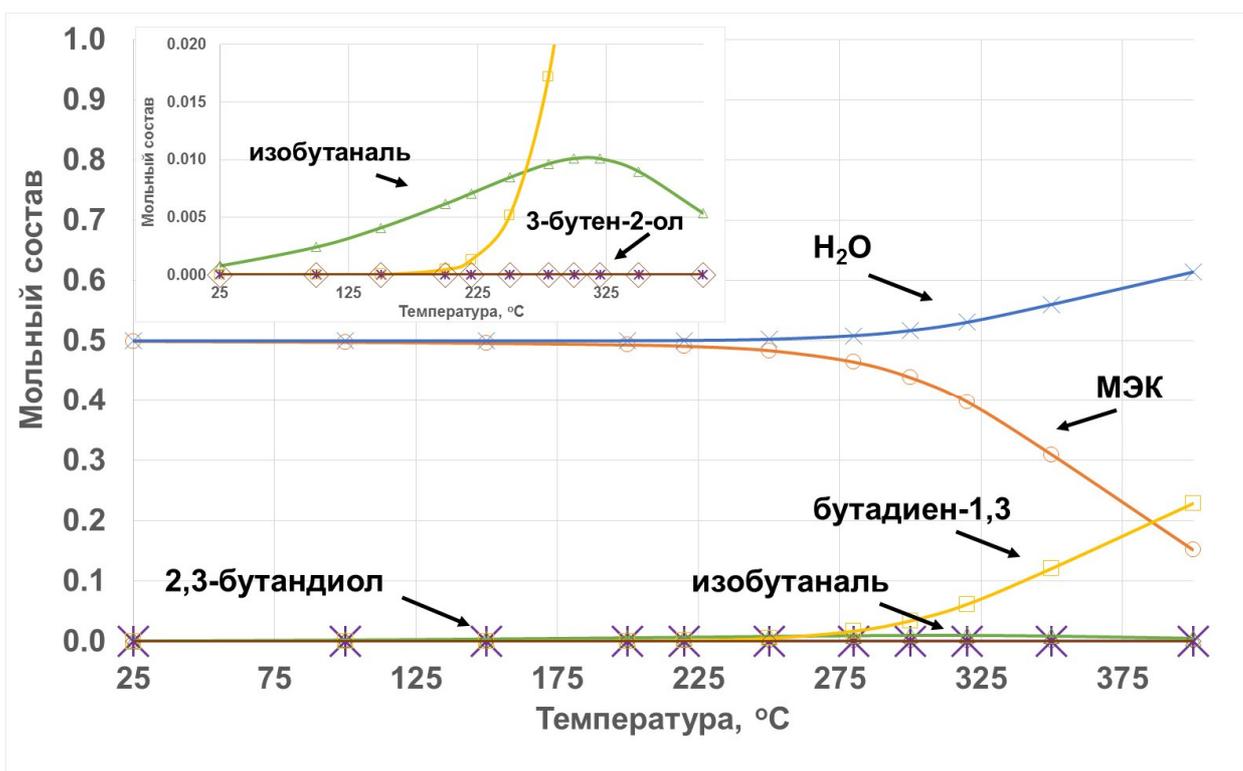
**Рисунок 22. Зависимость энергий Гиббса реакций дегидратации 2,3-бутандиола от температуры**

Значения энергий Гиббса реакций для продуктов дегидратации при 250°C следующие:



Все четыре процесса термодинамически разрешены уже при относительно невысоких температурах, однако образование ненасыщенного спирта гораздо менее выгодно по сравнению с альдегидом и кетоном. Из представленного графика можно увидеть, что для реакции образования данного соединения из диола энергия Гиббса значительно ниже по модулю по сравнению с реакциями образования остальных продуктов на всём температурном регионе. Метилэтилкетон является наиболее термодинамически-выгодным продуктом, что согласуется с литературными данными [74]. Бутадиен также является термодинамически стабильным и выгодным продуктом, однако для его синтеза необходимо пройти через стадию образования менее выгодного ненасыщенного спирта. Стоит также отметить, что наклон кривой для реакции образования диена ниже в сравнении с другими. Это обусловлено большим ростом энтропии в процессе образования диена. Такое поведение, главным образом, связано с тем, что в результате предполагаемого единичного акта химической реакции образуются 3 молекулы (2 молекулы воды и 1 диена), в то время как в других реакциях - только 2. Также относительная термодинамическая стабильность бутадиена растет с температурой быстрее, чем для остальных продуктов. Очевидно, что основной задачей разработке катализатора, селективного по бутадиену-1,3, является ускорение реакции образования 3-бутен-2-ола.

Состав равновесной смеси продуктов рассчитывался численно с помощью пакета программы Mathtek Systems (EQS4WIN)) [175] на основе параметров ППЭ системы и значений полной свободной энергии Гиббса, рассчитанной квантово-химическими методами, указанными ранее (см. экспериментальная часть). В расчете учитывалось присутствие всех первичных продуктов дегидратации, а также бутадиена-1,3. Результаты приведены на Рисунке 23.



**Рисунок 23. Состав равновесной смеси продуктов дегидратации 2,3-бутандиола при различных температурах**

Наиболее термодинамически-выгодным продуктом дегидратации является кетон, что коррелирует с полученными данными мольного состава равновесной смеси, а также с экспериментальными данными. МЭК является единственным продуктом дегидратации в смеси продуктов (вместе с водой) до 200°C. При увеличении температуры выше 300°C наблюдается постепенное увеличение содержания бутадие-на-1,3. Также в системе наблюдается незначительное количество изобутаналь (с максимумом концентрации при 300°C). Содержание ненасыщенного спирта постепенно увеличивается с ростом температуры, однако даже при 400°C не превышает  $10^{-8}$  моль.

Для полученных каталитических данных дегидратации 2,3-бутандиола мы можем наблюдать гораздо большее содержание альдегида в смеси уже при 250°C, а также относительно большое содержание ненасыщенного спирта в смеси продуктов при низких конверсиях 2,3-бутандиола. Это может говорить о том, что изобутаналь и ненасыщенный спирт являются кинетическими продуктами реакции.

Исходя из расчетных термодинамических данных мы можем заключить, что при повышении температуры система стремится к увеличению содержания бутадие-на и снижению концентрации МЭК в смеси продуктов.

### 4.1.3. Квантово-химическое исследование дегидратации 2,3-бутандиола

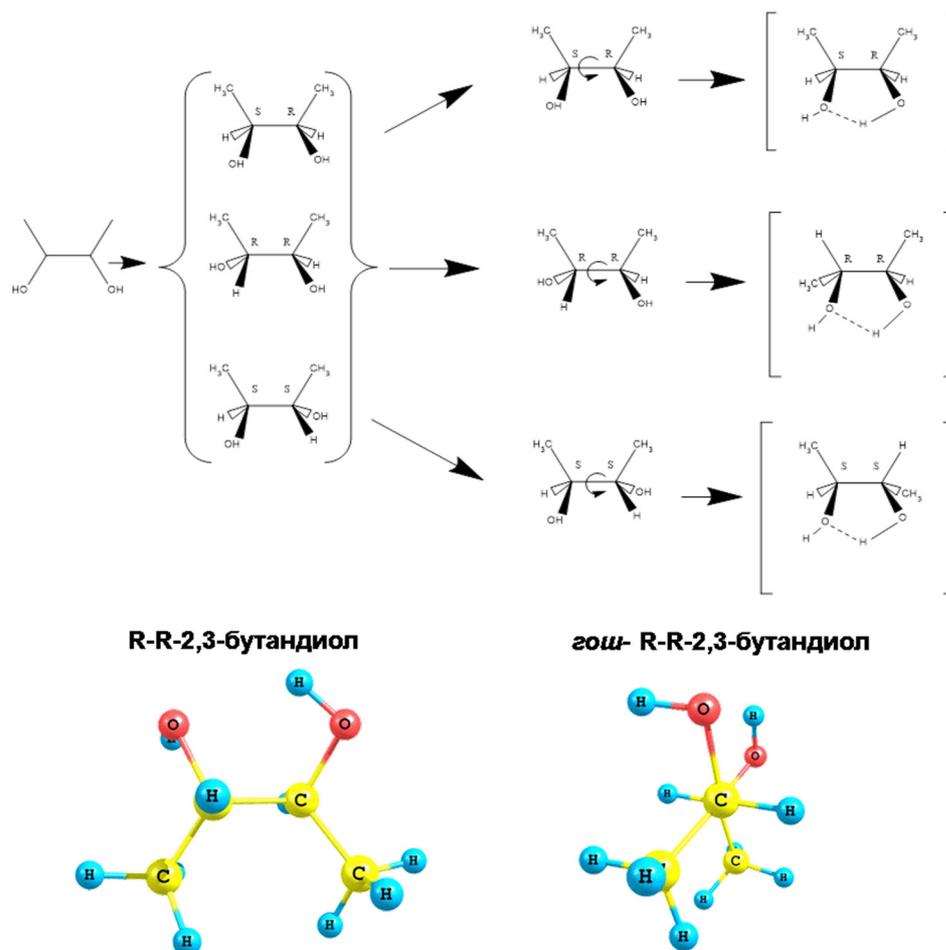
Для понимания механизма протекания реакции на поверхности твердых катализаторов в ходе работы было осуществлено квантово-химическое моделирование элементарных реакций процессов дегидратации в газовой фазе и на модельной поверхности металлофосфатного катализатора.

Исследования проводились методом функционала плотности в программных пакетах Gaussian 09 [163], ORCA [164]; ПРИРОДА [165-167]. Структуры реагентов, продуктов, интермедиатов и переходных состояний были полностью оптимизированы в рамках метода функционала плотности с использованием гибридного обменно-корреляционного функционала B3LYP [168] с базисным набором 6-311++G(d,p) для малых молекулярных систем. Для сложных молекулярных моделей, содержащих фрагменты фосфата циркония, полную оптимизацию проводили с использованием гибридного обменно-корреляционного функционала B3LYP с трехэкспоненциальным базисным набором def2-TZV2p [169] и псевдо-потенциалами LANL2 [170]. Соответствие переходных состояний другим переходным состояниям, продуктам и исходным веществам на ППЭ проверялось при помощи метода внутренней координаты реакции (Intrinsic Reaction Coordinate - IRC). Стационарные точки на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) идентифицировались на основе анализа Гессианов. Поправки на энергию нулевых колебаний рассчитывались в приближении гармонического осциллятора. Термодинамические функции рассчитывались в приближении «жесткий ротатор - гармонический осциллятор» по формулам статистической термодинамики. Расчет энергетических параметров для малых молекулярных систем проводился методом связанных кластеров с учетом однократных и двукратных возбуждений (CCSD) и базисным набором 6-311++G(3df,2p), позволяющим лучше описывать электронную корреляцию. Энергетические параметры для молекулярных моделей, содержащих атомы циркония, рассчитывались в рамках метода функционала плотности с использованием гибридного обменно-корреляционного функционала B3LYP с трехэкспоненциальным базисным набором def2-TZV2p [169] и псевдо-потенциалами LANL2 [170].

#### 4.1.3.1. Изомеры 2,3-бутандиола

2,3-бутандиол может существовать в форме 3 изомеров - D-(-) (RR), L-(+) (SS) и мезо-форме (SR), для каждого из стереоизомеров могут также существовать изомеры вращения – *gauche*- и

*анти*-ротамеры. В *гош*-форме гидроксильные группы бутандиола расположены наиболее близко, образуя водородные связи, в то время как в *анти*-форме метильные и гидроксигруппы максимально удалены (Рисунок 24) [5, 30-32]. Барьер вращения близок для химических неэквивалентных диастериомеров RR и RS и составляет примерно 33 кДж/моль и 35 кДж/моль, соответственно (CCSD, 6-311++G(3df,2p)). Образование достаточно прочных водородных связей в *гош*-форме делает эту форму значимо более стабильной. Изменения энергии Гиббса при переходе из *анти*-формы в *гош*- для RR-изомера и RS-изомера составляет около -14,5 и -16,2 кДж/моль, соответственно.

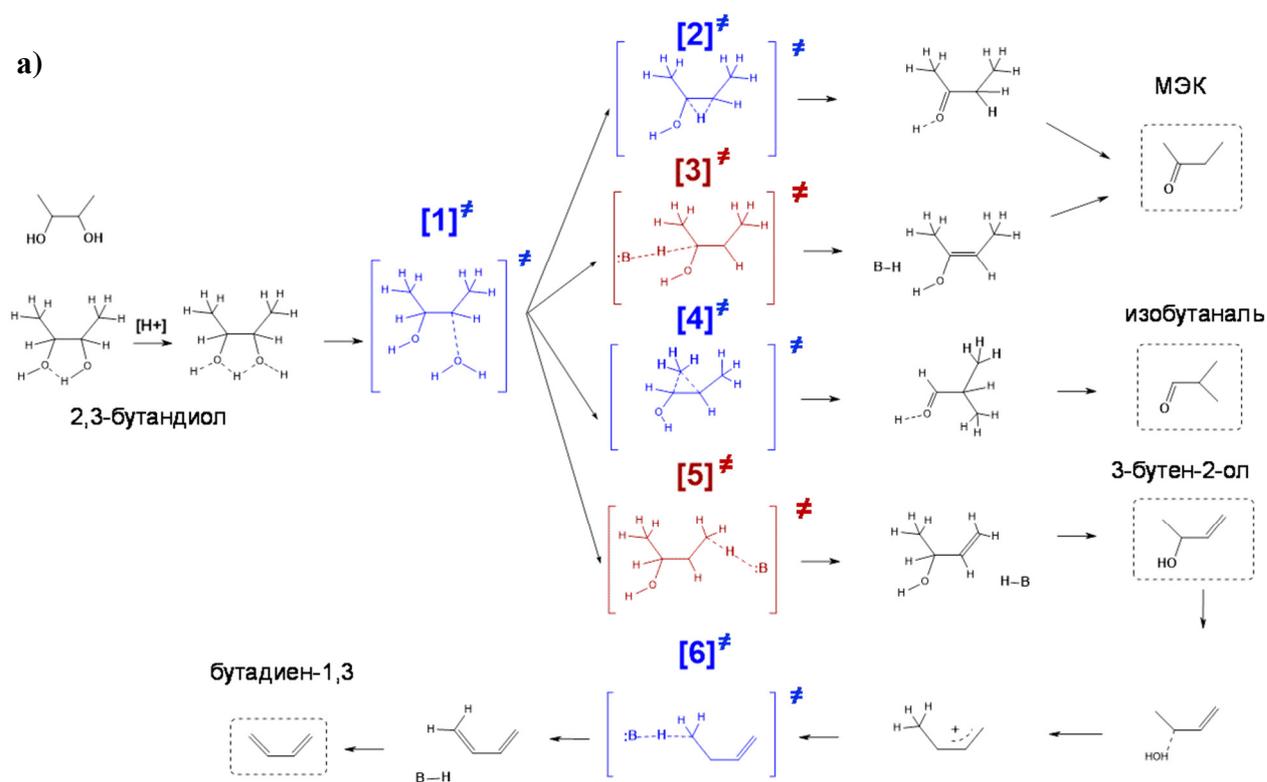


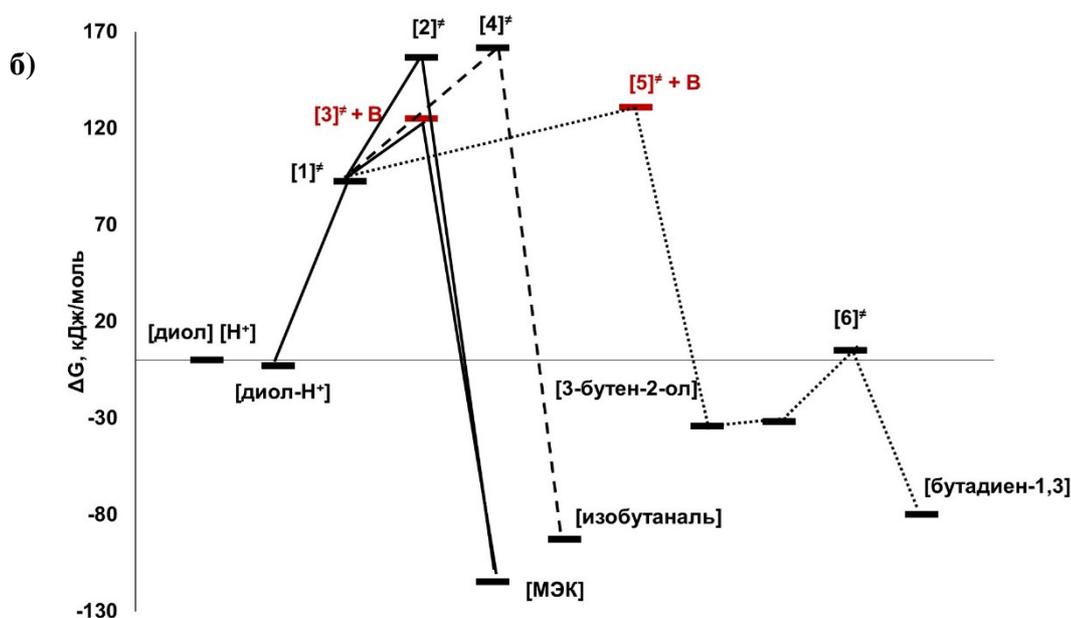
**Рисунок 24. Изомеры 2,3-бутандиола**

Аналогичное поведение и близость энергетических параметров вращения для диастериомеров бутандиола, а также потеря хиральности в рамках реакций каталитической дегидратации позволяет остановиться на одном стереоизомере для разумного использования вычислительных ресурсов. В качестве модельного вещества был выбран RR-изомер в *гош*-конформации.

#### 4.1.3.2. Моделирование дегидратации в системе 2,3-бутандиол/[H<sup>+</sup>]

Квантово-химическое исследование реакции дегидратации 2,3-бутандиола проводили в рамках методологии описанной выше. На Рисунке 25 представлен механизм реакции дегидратации 2,3-бутандиола в присутствии H<sup>+</sup>, а также энергетический профиль реакции при 250°C (523.15 K). В качестве отсчета относительной энергии Гиббса системы принято состояние, в котором 2,3-бутандиол (RR-*gauche*-изомер) и H<sup>+</sup> находятся на удаленном расстоянии друг от друга (т.е. сумма полных энергий Гиббса систем иона гидроксония и 2,3-бутандиола при температуре 548.15 K). Цветом отмечены переходные состояния на ППЭ системы.





**Рисунок 25. Механизм дегидратации 2,3-бутандиола в присутствии  $H^+$  ( $B=H_2O$ ) (a); Энергетический профиль для реакции дегидратации 2,3-бутандиола в присутствии  $H^+$  при  $250^\circ C$  (б)**

Отметим, что протонированная форма 2,3-бутандиола характеризуется близкими расстояниями O-H (и равными краевыми O-H связями), что указывает на перераспределение заряда в системе водородных связей диола. Это обстоятельство и энергетические характеристики связывания указывают на достаточно высокую стабильность получаемого катиона, а также на отсутствие специфичности в протолизе той или иной гидроксигруппы.

Мы наблюдаем 4 основных переходных состояния системы, которые приводят к образованию трех первичных продуктов. Энергии Гиббса активации для МЭК и изобутанала наиболее высокие, однако образование данных продуктов будет наблюдаться всегда, т.к. они являются наиболее термодинамически выгодными. Переходные состояния  $[3]^\ddagger$  и  $[5]^\ddagger$  стоит выделить отдельно, т.к. для их формирования необходимо присутствие в непосредственной близости основания Брэнстеда ( $H_2O$  в данном случае). Данные переходные состояния связаны с процессом выброса протона с метильных групп диола на основание Льюиса с образованием МЭК и ненасыщенного спирта. Несмотря на то, что энергии Гиббса активации для данных систем значительно ниже, статистически образование подобных переходных состояний крайне маловероятно, т.к. процесс выброса протона с метильных групп сильно зависит от ближайшего окружения молекулы диола. Вероятность наличия молекулы воды (или другого основания) рядом с задействованным атомом водорода в интермедиате на необходимом расстоянии (соответствующем геометрии молекулы диола) невелика. Поэтому для данного кислотно-

основного катализа дегидратации 2,3-бутандиола основными продуктами реакции будут оставаться кетон и альдегид.

Если предположить, что данный процесс происходит вблизи поверхности катализатора, стабильность протонированной формы бутандиола будет допускать латеральную диффузию катиона-интермедиата по поверхности и случайный характер ближайшего окружения в момент протекания реакции. Таким образом, именно вероятность нахождения поверхностной нуклеофильной группировки на достаточном расстоянии может приводить к образованию ненасыщенного спирта через перенос протона метильной группы.

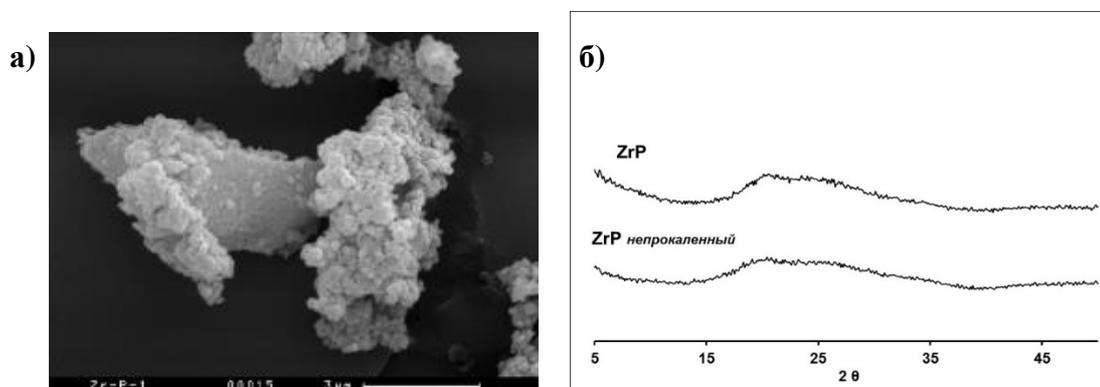
#### 4.1.3.3. Моделирование дегидратации в системе 2,3-бутандиол/ZrP

В качестве модельного катализатора был выбран цирконий фосфатный образец ZrP. Аморфный ZrP по литературным данным имеет состав  $Zr(HPO_4)_2 \cdot nH_2O$  [110, 111], однако в структуре могут также присутствовать области кристаллической фазы, в зависимости от соотношения Me/P и температуры прокаливания катализатора. Выбранный образец синтезировали из цирконил хлорида и фосфорной кислоты по выбранной методике [162], температура прокаливания составляла 400°C. Элементный анализ показал, что мольное соотношение металла к фосфору составляет примерно 1 к 2, что соответствует брутто-формуле вещества (Таблица 5).

**Таблица 5.** Элементный анализ ZrP

	Me, %	P, %	Me/P моль/моль
ZrP	59	37	0,55

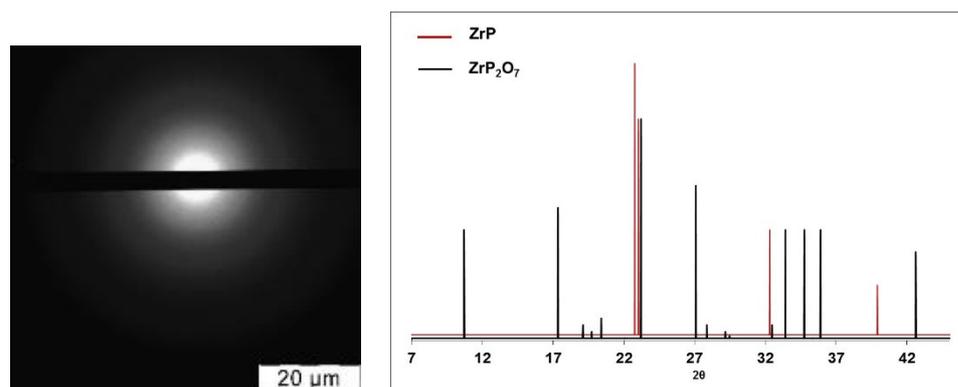
Для определения фазового состава образца использовали метод РФА (Рисунок 26).



**Рисунок 26.** Снимки сканирующей электронной микроскопии (а); РФА ZrP (а)

Также для были сделаны микрофотографии системы с помощью метода сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Полученные результаты подтвердили образование аморфного фосфата в ходе синтеза материала.

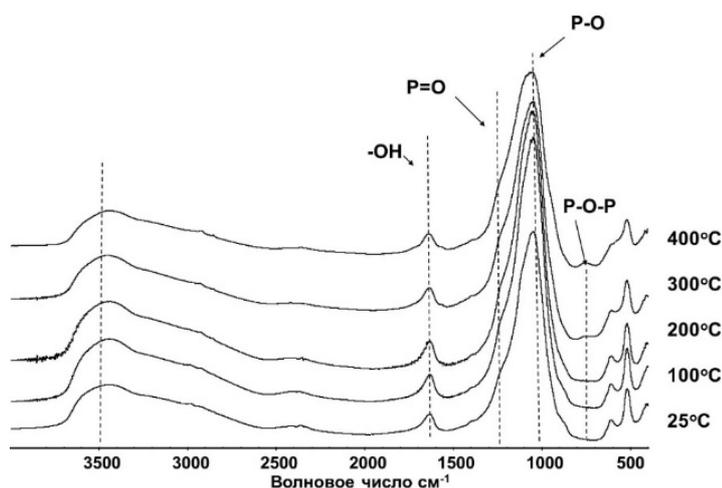
Для определения наличия возможной кристаллической фазы фосфата в составе образца использовали метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), исследуя электронную дифракционную картину. На Рисунке 27 представлена дифракционная картина в выбранной области катализатора ZrP.



**Рисунок 27. Дифракционная картина ZrP**

Так как исследовался аморфный образец, полученная дифракционная картина представляет собой несколько размытых колец, из которых были определены наиболее интенсивные рефлексы дифрактограммы, которые соответствовали углу 22 градуса на шкале  $2\theta$ . В качестве сравнительного образца для определения углов использовали дифракционную картину Au. При сравнении положения рассчитанных рефлексов с базой данных большинство из них совпало с данными для кристаллического пирофосфата циркония 36-189 базы данных ICDD pdf2. Мы можем предположить, что аморфный фосфат циркония может иметь дефектную решетку пирофосфата на ближних порядках аморфной структуры. Это предположение дает потенциальную основу для построения модельной молекулярной ячейки катализатора для дальнейшего теоретического исследования.

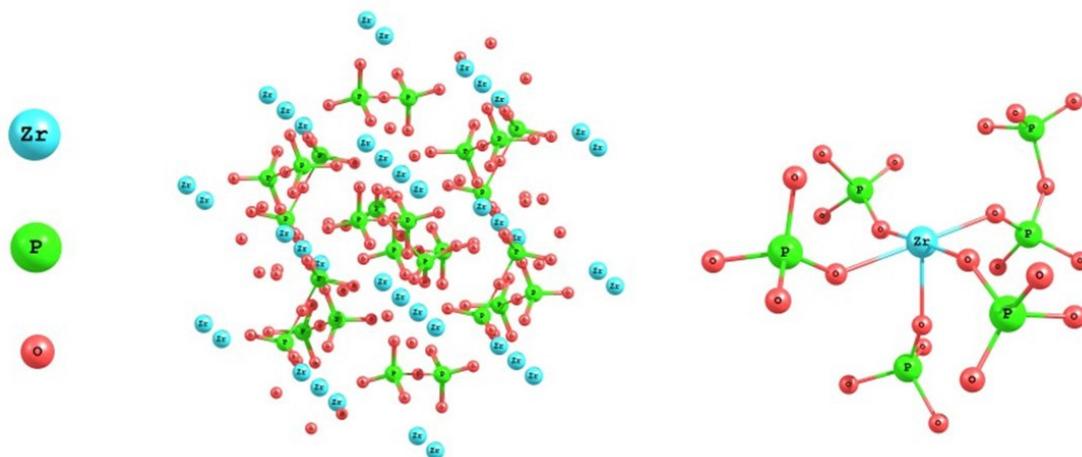
Для более детального изучения структуры образца были использовали метод ИК-спектроскопии. На приведенных на Рисунке 28 спектрах показано изменение структуры образца в зависимости от его температуры прокаливания. Для непрокаленного образца не наблюдается полосы  $745\text{ см}^{-1}$ , соответствующей колебаниям связей P-O-P конденсированных фосфатных групп. Полоса начинает появляться только при прокаливании материала выше  $300^\circ\text{C}$ , что сопровождается десорбцией воды, и частичной конденсацией фосфатных групп между собой, что подтверждает наше предположение о наличии остовов кристаллической фазы пирофосфата циркония.



**Рисунок 28. ИК-спектры прокаленного ZrP**

Из литературных данных известно, что полоса колебаний Zr-O-Zr лежит в области 475-545  $\text{см}^{-1}$  [176]. В этой области для фосфатных материалов возможно наложение полос, т.к. 525  $\text{см}^{-1}$  отвечает деформационным колебаниям  $\text{PO}_4$  группы [177]. Для оксида циркония колебаниям Zr-O-Zr отвечает полоса 504  $\text{см}^{-1}$ , которая не наблюдается для аморфного образца, что с учетом данных химического анализа позволяет нам предполагать, что образование остовов оксидной фазы циркония не происходит. Таким образом, мы можем предположить, что аморфный фосфат циркония представляет собой систему с дефектной структурой пиррофосфата с большим количеством гидроксильных групп, связанных с атомами фосфора.

Для теоретического исследования была построена молекулярная модель каталитического центра на основе структуры пиррофосфата циркония. Структура пиррофосфата циркония была взята из базы данных ICSD 24853 и приведена на Рисунке 29.



**Рисунок 29. Структура кристаллического пиррофосфата циркония**

Ввиду значительных потенциальных вычислительных затрат на теоретическое описание структуры катализатора размер системы был ограничен, и в качестве модели активного центра

катализатора была взята ячейка с одним атомом металла и 6 атомами фосфора с учетом наличия связи P-O-P. Отметим, что выбранная модель представляет собой частный случай структурной неоднородности аморфного фосфата циркония - льюисовский кислотный центр, представленный атомом металла, окружен фосфатными и пирофосфатными группами. Последние в случае автопротонирования или гидролиза представляют собой ни что иное, как потенциальные молекулярные центры кислотности Брэнстеда.

Также возможными являются два частных случая структурной неоднородности. Первый вариант – продукт гидратации вышеуказанного льюисовского центра и дальнейшей передачи протона – в котором группировка Zr-OH находится в окружении пяти фосфатных групп, соединенных с Zr. Вторым вариантом - это атом циркония с фосфатными группами по всем 6-ти узлам октаэдрического окружения. Однако эти дополнительные случаи структурной неоднородности ведут к образованию центров Брэнстеда (в случае гидратации или автопротолиза), и по сути каталитические центры на их основе представляют собой локальные ионные системы с подвижными протонами. Теоретическое рассмотрение каталитического эффекта таких систем может ограничиваться для простоты изучением протонированного реагента или соответствующей ионной пары на поверхности катализатора. Отметим также, что согласно спектральным характеристикам аморфного цирконий фосфата, наличие группировок Zr-O-Zr крайне маловероятно в структуре катализатора, и минимальное расстояние между двумя соседними атомами Zr может быть оценено через минимальное расстояние Zr-OP(O)-O-Zr в структуре пирофосфата, и составляет 6,5 Å. Данное расстояние значительно превышает габаритные размеры молекулярного реагента. Такое различие также дает основание рассматривать теоретическую модель каталитического центра с одним атомом Zr.

Для моделирования реакции на поверхности твердого катализатора использовали методологию, описанную выше. В настоящий момент в литературе нет примеров моделирования каталитической дегидратации 2,3-бутандиола на поверхности фосфатного катализатора. Однако есть примеры исследования адсорбции и конверсии кислородсодержащих органических соединений (2,3-бутандиола, молочной кислоты) на поверхностях оксида циркония, а также кристаллического кремния [178, 179]. В работах показана применимость метода функционала плотности для исследования кинетических и термодинамических параметров химических процессов в сложных системах, включающих химические превращения на поверхности. В частности, была показана применимость функционалов B3LYP и PBE, как оптимальных, с точки зрения затрат вычислительных ресурсов и допустимой точности результатов.

На Рисунке 30 приведен соответствующий механизм. Энергетический профиль для реакции дегидратации представлены на диаграмме, где в качестве точки отсчета на оси полной энергии Гиббса выступает состояние системы, в котором диол значимо удален от поверхности катализатора (или сумма полной энергии Гиббса систем RR-*gosh*-изомер бутандиола-1,3 и модельной каталитической ячейки).

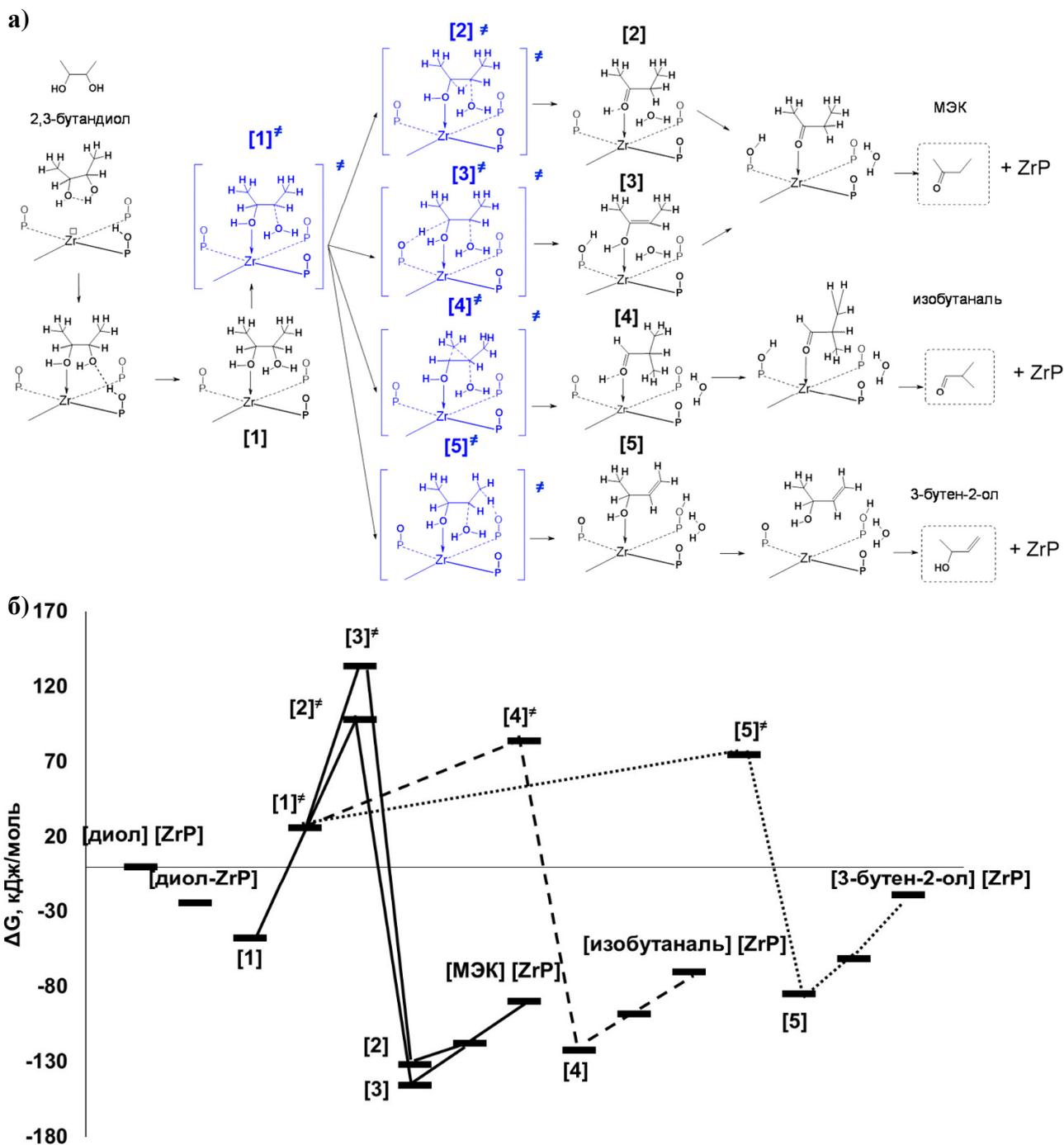


Рисунок 30. Механизм дегидратации 2,3-бутандиола на ZrP (а);

Энергетический профиль реакции дегидратации 2,3-бутандиола на ZrP при 250°C (а)

Важным отличием от механизма дегидратации в присутствии  $H^+$  является принятие во внимание процессов адсорбции/десорбции веществ на/с поверхности катализатора, а также геометрии структуры ячейки. Фосфат циркония представляет собой кислотную систему с центрами разных типов. В качестве брэнстедовских центров выступают поверхностные кислотные фосфатные группы с подвижными протонами. Также, в зависимости от состава образца, на поверхности катализатора присутствует значительное число центров Льюиса в виде атомов циркония, которые при не заполненном октаэдрическом окружении способны к акцепторному связыванию электронных пар донорных атомов за счет вакантных d-орбиталей.

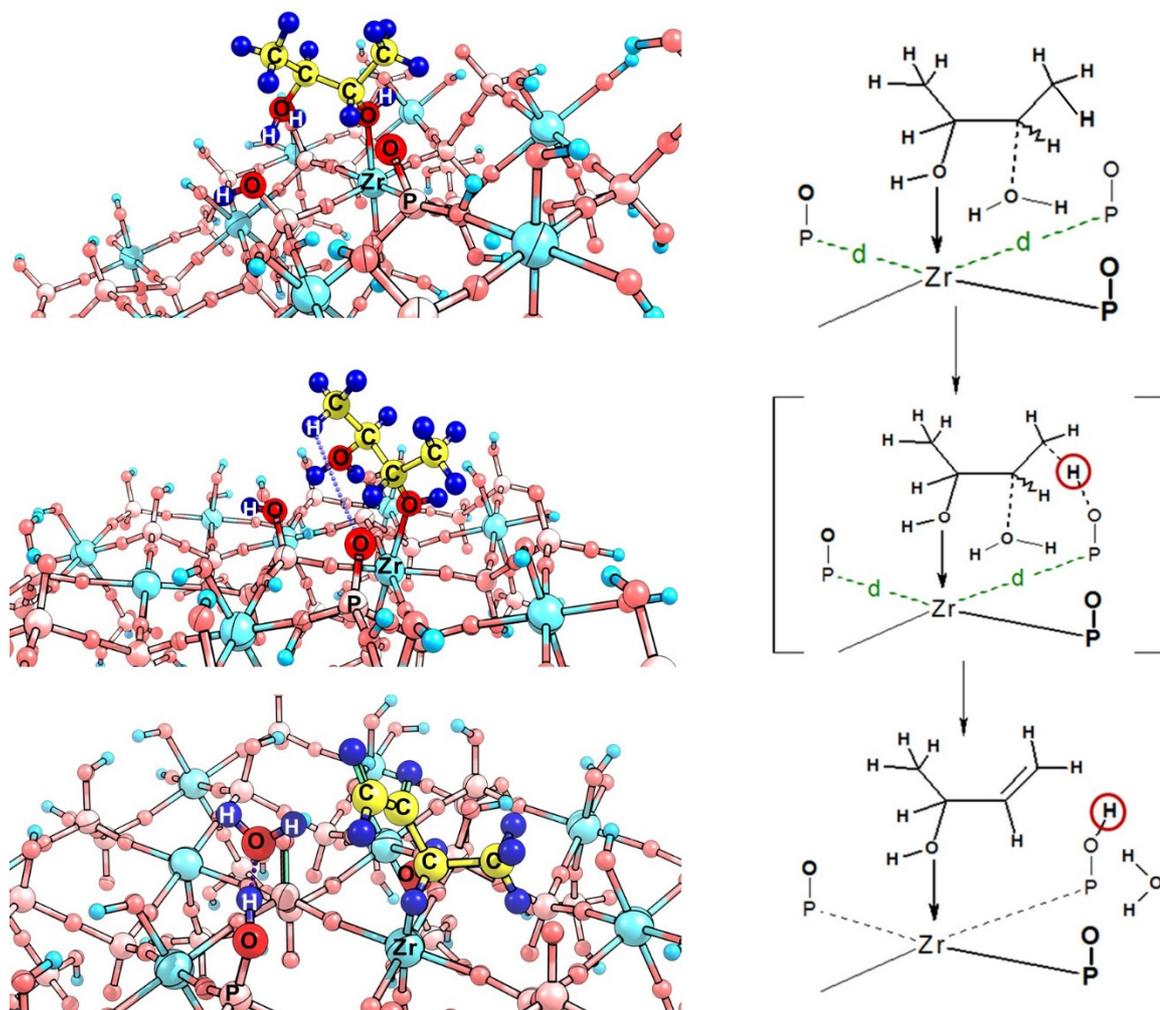
В ходе настоящего теоретического исследования рассмотрена ячейка, представляющая собой частный случай возможной структурной неоднородности поверхности. Однако остальные возможные варианты с гидратированной формой Льюисовского центра или с полным октаэдрическим окружением атома циркония фосфатными группировками являются различными вариациями центров Брэнстедовской кислотности. Их рассмотрение может ограничиваться описанием модельной протолитической дегидратации 2,3 бутандиола в вакууме, которая была рассмотрена выше.

На первой стадии процесса происходит адсорбция диола на льюисовском центре – атоме Zr - и протонирование одной из гидроксильных групп за счет протона на P-OH группах катализатора. Состояние [1] с образованием прочных водородных связей между гидроксильными группами диола и катализатора достаточно устойчиво, и для постепенного отрыва молекулы воды от диола (ослабления связи C-O) и образования переходных состояний требуется значительная энергия. Главным отличием от вышеприведенного кислотного механизма дегидратации является увеличение энергии Гиббса активации для переходного состояния [3]<sup>‡</sup> с отщеплением протона на гидроксильную группу фосфата и образованием МЭК. Численные значения энергий Гиббса активации различных процессов приведены в Таблице 6.

**Таблица 6.** Рассчитанные значения энергий Гиббса активации

№ переходного состояния	процесс	$\Delta G^\ddagger [H^+]$ , кДж/моль	$\Delta G^\ddagger ZrP$ , кДж/моль
[2] <sup>‡</sup>	МЭК <i>гидридный сдвиг</i>	64,3	72,0
[3] <sup>‡</sup>	МЭК <i>отщепление протона</i>	32,3	107,5
[4] <sup>‡</sup>	изобутаналь <i>метильный сдвиг</i>	69,1	57,9
[5] <sup>‡</sup>	3-бутен-2-ол <i>отщепление протона</i>	38,5	48,8

Энергии Гиббса активации процессов гидридного и метильного сдвигов в обоих случаях практически одинаковые. Наибольшие различия наблюдались для стадии отщепления протона с метиленовой группы с образованием кетона. Выброс протона с метильной группы диола в свою очередь происходит на ближайшую для него нуклеофильную Р-О группу с дальнейшим образованием ненасыщенного спирта-[5]. Образование МЭК могло бы происходить по аналогичному механизму с меньшей энергией Гиббса активации, если бы Р-О группа находилась в оптимальном положении для захвата протона метиленового фрагмента с дальнейшим образованием ненасыщенного спирта-[3]. Наличие именно оптимальной геометрии окружения Льюисовского центра нуклеофильными фосфатными группами для захвата протонов метильной или метиленовой групп диола может в некоторой мере способствовать увеличению селективности того или иного продукта (Рисунок 31).



**Рисунок 31. Отщепление  $\text{H}^+$  с метильной группы 2,3-бутандиола с образованием 3-бутен-2-ола**

Энергия Гиббса активации стадии отщепления протона фосфатной группой сильно зависит от расстояния между атомами Zr и P. В ходе работы было проведено моделирование реакции выброса протона с метильных и метиленовых групп с различной длиной связи Me-P (варьирование расстояния Zr-P с сохранением угла между направлениями групп Zr---O(-переходное состояние) и P---O) (Таблица 7).

**Таблица 7.** Варьирование расстояния Me-P

<b>d (Zr -P=O), Å</b>	<b><math>\Delta G^\ddagger</math> (3-бутен-2-ол), кДж/моль</b>	<b><math>\Delta G^\ddagger</math> (МЭК – выброс протона), кДж/моль</b>
3,00	134,6	32,8
4,00	74,4	42,5
5,13	48,8	107,5
5,50	132,9	-*

*\* оптимизацию переходного состояния в рамках использованного метода провести не удалось.*

Расстояния между фосфором и цирконием в диапазоне 5-5,2 Å вероятно являются оптимальными для отщепления протона с крайней метильной группы и образования ненасыщенного спирта. Для выброса протона со второго углерода переходного состояния [3]<sup>‡</sup> наоборот наблюдался рост энергии активации с дальнейшим увеличением расстояния между фосфором и металлом. При увеличении расстояния Me-P до 5,5 Å и выше для обоих веществ наблюдался значительный рост  $\Delta G^\ddagger$ . Таким образом, можно предположить, что при протекании реакции на поверхности гетерогенного катализатора с обоими типами кислотных центров, расположенных на определенном расстоянии друг от друга, образование переходных состояний [3]<sup>‡</sup> и [5]<sup>‡</sup> становится статистически более вероятным по сравнению с кислотно-основным катализом дегидратации диола, т.к. именно образование этих состояний напрямую зависит от окружения диола. Осуществление подобных механизмов в случае дегидратации диола в присутствии H<sup>+</sup> также возможно с образованием аналогичных продуктов, однако данный процесс будет определять случайный характер нахождения поверхностной нуклеофильной группировки на достаточном расстоянии для отщепления протона в момент реакции. Оценить вклад этого процесса в образование диена и МЭК с использованием квантово-химического моделирования крайне затруднительно. Тем не менее, вероятностный характер процесса, а также стабильность протонированной формы 2,3-бутандиола дает основания полагать о его малом значении.

Скорее всего, в случае более вероятного образования состояния [3]<sup>‡</sup> будет сложно заметить разницу по сравнению с катализом H<sup>+</sup>, т.к. МЭК, образующийся в ходе отрыва протона, также параллельно получается в ходе гидридного сдвига, и всегда присутствует в смеси как

основной продукт дегидратации. Однако возможность образования переходного состояния [5]<sup>†</sup> приводит к селективному образованию ненасыщенного спирта и бутадиена в последствии.

При этом, несомненно нужно учитывать тот факт, что расчеты производились в рамках структуры ячейки пирофосфата циркония, поэтому полученные выводы могут быть неточны для других металлофосфатов и других кристаллических веществ.

\*\*\*

На основе исследования механизма дегидратации 2,3-бутандиола можно выделить следующие основные факторы, определяющие селективность и активность фосфатных систем в исследуемом процессе:

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

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

#### 4.2. Дегидратация 2,3-бутандиола на фосфатах металлов III-V групп

В качестве фосфатных катализаторов дегидратации 2,3-бутандиола были изучены фосфаты бора, алюминия, титана, циркония и ниобия [172, 173]. 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. В Таблице 8 приведены обозначения и характеристики полученных образцов.

**Таблица 8.** Характеристики синтезированных образцов

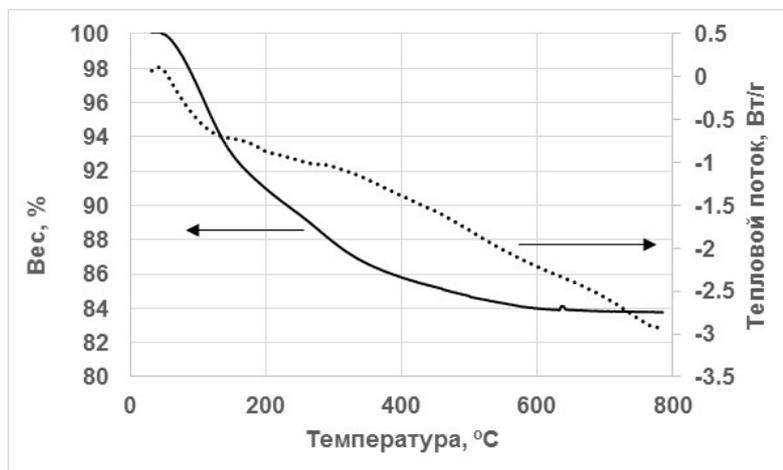
Обозначение	Me/P, моль/моль	S BET, м <sup>2</sup> /г	V пор, см <sup>3</sup> /г	d пор, нм	a <sub>0</sub> *, мкмоль/г
ZrP	0,6	85	0,1	5-100	840
TiP	0,5	87	0,3	20-100	410
NbP	2,5	88	0,4	20-80	640
AlP	1,5	88	0,6	20-90	930
BP	1	73	0,5	10-80	430

\* - Количество адсорбированного NH<sub>3</sub>

#### 4.2.1. Синтез фосфатов металлов

В ходе работы тестировались различные методики синтеза фосфатов металлов с варьированием температурных условий, солей металлов, а также растворителей. Однако условия синтеза катализаторов подбирались с учетом того, чтобы полученные образцы обладали близкой удельной площадью поверхности для корректного сравнения их каталитических свойств. Аморфный фосфат циркония ZrP был получен по методике [162], в соответствии с которой в качестве источника циркония использовали 8-ми водный цирконилхлорид. В присутствии раствора фосфорной кислоты моментально образовывался гелеобразный белый осадок. После длительного перемешивания осадок отфильтровывали и промывали водой от возможных остатков непрореагировавшей фосфорной кислоты. Температурная обработка заключалась в сушке вещества при 100°C и последующем прокаливании в токе сухого воздуха при различных температурах.

Из литературных данных известно, что оптимальная температура прокаливании для аморфных фосфатных систем составляет 400°C [110, 111, 162]. Термогравиметрический анализ непрокаленного образца ZrP показал, что основное падение массы происходит до 400°C (Рисунок 32).



**Рисунок 32. Термогравиметрический анализ непрокаленного ZrP**

При нагревании системы в воздухе до 800°C происходит лишь незначительное падение массы образца на 7-9%. На кривой теплового потока мы не наблюдаем четких пиков, что говорит о том, что при прокаливании образца до 800°C фазовые переходы не происходят.

Фосфаты алюминия и ниобия были синтезированы из наиболее доступных неорганических солей и кислот - хлорида алюминия и оксида ниобия - в присутствии ортофосфорной кислоты. Для синтеза фосфатов титана и бора использовались органические соли

- тетрабутоксид титана и триизопропоксид бора. Для фосфатов титана существует множество методов синтеза, в результате которых получают материалы с различной текстурой [110, 111, 160]. В случае фосфата бора достаточно сложно получить образцы с поверхностью больше  $10 \text{ м}^2/\text{г}$ . В классических методах синтеза ВР в качестве источника бора используется борная кислота. После взаимодействия с фосфорной кислотой полученный осадок сушат и прокаливают при температурах  $500\text{-}800^\circ\text{C}$ , в результате чего происходит формирование кристаллической формы фосфата с относительно небольшой  $S_{\text{уд}}$ . Для получения материала с более высокой  $S_{\text{уд}}$  авторы [135, 161] предлагают использовать органические соли бора в качестве прекурсоров. При использовании триизопропилбората удалось синтезировать материал с удельной площадью около  $80 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Элементный состав образцов представлен в Таблице 8. Для титан- и цирконийфосфатов мольное соотношение  $\text{Me}/\text{P}$  составило примерно 1 к 2, что соответствует формуле  $\text{Me}(\text{HPO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  [110, 111]. Для борфосфата наблюдалось соответствие стехиометрической формуле  $\text{BPO}_4$  -  $\text{B}/\text{P}=1$ . Наибольшее содержание металла наблюдается для  $\text{AlP}$  и  $\text{NbP}$ , что может быть связано с образованием оксидной фазы на поверхности этих фосфатов.

#### 4.2.2. Структура и текстура

Структуру материалов исследовали методом РФА, полученные данные приведены на Рисунке 33.

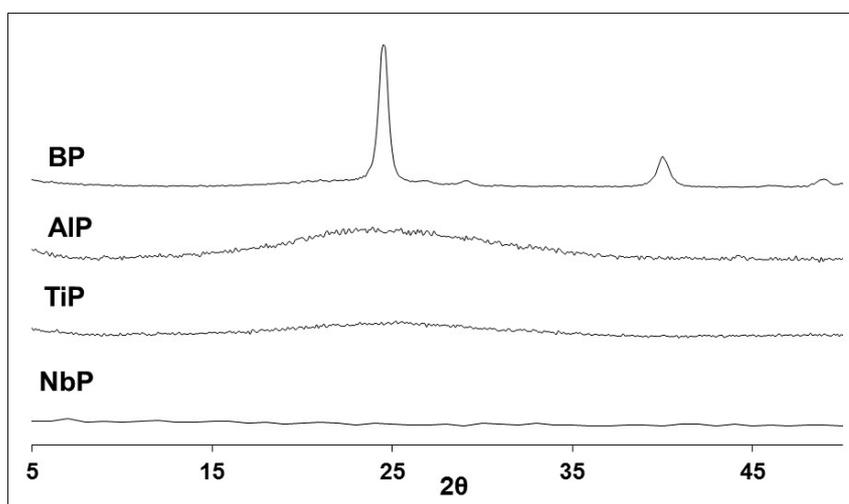
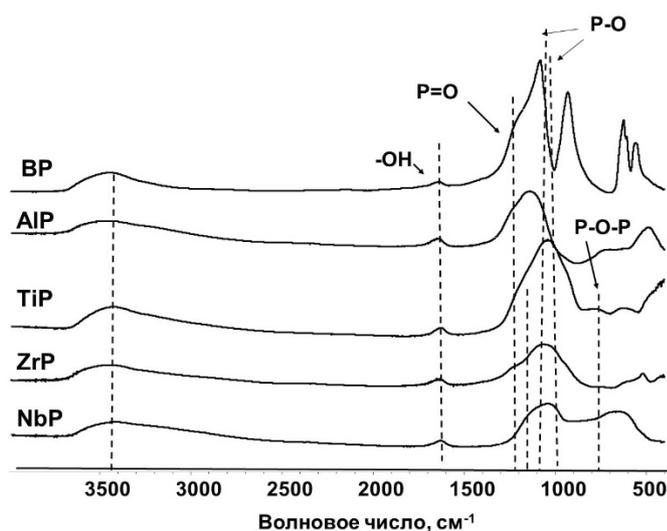


Рисунок 33. РФА металлофосфатов

Все образцы, кроме борфосфата, представляют собой аморфные вещества, что было обусловлено выбором методик синтеза, и соответствует литературными данными. Фосфат бора

имеет кристаллическую структуру  $\beta$ -кристобалита (ICDD PDF2 [03-0332]), что также согласуется с литературой [125].

Для исследования структуры веществ также использовали метод ИК-спектроскопии (Рисунок 34). Для всех систем наблюдаются широкие полосы  $3400\text{ см}^{-1}$  и в области  $1635\text{-}1945\text{ см}^{-1}$ , которые соответствуют гидроксильным группам и адсорбированной воде [180, 181]. Область  $850\text{-}1160\text{ см}^{-1}$  отвечает асимметричным и симметричным колебаниям P=O и P-OH групп [181, 182].



**Рисунок 34. ИК-спектры металлофосфатных образцов**

Интересно отметить, что для аморфных образцов характерно наличие полосы в области  $745\text{ см}^{-1}$ , которая соответствует колебаниям связей P-O-P, для кристаллических систем такой полосы не наблюдается [181, 183]. Спектр фосфата бора существенно отличается от остальных, что можно связать с кристаллическостью образца. Полосы  $555, 620\text{ см}^{-1}$  и  $929\text{ см}^{-1}$ , наблюдаемые только в случае BP, могут быть отнесены к колебаниям в тетраэдрах  $[\text{PO}_4]^{3-}$  и B-O, соответственно [184]. В случае NbP и AlP образцов наблюдается широкая полоса в диапазоне  $500\text{-}700\text{ см}^{-1}$  наряду с полосами, соответствующими фосфатным группам. Эта полоса соответствует валентным колебаниям связей Me-O-Me в оксидных фазах [148, 185], что указывает на наличие оксидной фазы [148]. В случае ниобий- и алюминийфосфатов содержание металла в системе является самым высоким (Таблица 8), что подтверждает формированием соответствующих оксидных фаз.

Удельная площадь поверхности и диапазон размера пор синтезированных образцов приведены в Таблице 8. Металлофосфаты синтезировали по различным методикам, для получения веществ с близкими поверхностными характеристиками. С помощью метода низкотемпературной адсорбции азота были определены значения удельной площади

поверхности синтезированных систем, которые лежат в области 73-88 м<sup>2</sup>/г. Для всех полученных катализаторов распределение пор по размерам широкое, что характерно для аморфных материалов.

Важной задачей являлся синтез фосфата бора с развитой поверхностью. Первые несколько попыток синтеза ВР из борной кислоты с различным содержанием бора и последующим прокаливанием при 400-500°С не позволили получить необходимый образец [126]. Полученный материал обладал кристаллической структурой кристобалита с удельной поверхностью около 7 м<sup>2</sup>/г. Только замена исходного источника бора с борной кислоты на триизопропилборат позволило получить материал с поверхностью 77 м<sup>2</sup>/г.

### 4.2.3. Кислотно-основные свойства

Кислотно-основные свойства материалов исследовали методом термопрограммируемой десорбции аммиака для получения информации о силе кислотных центров и их общего количества. Для определения типа центров использовали метод ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина.

Кривые ТПД аммиака фосфатов металлов имеют типичную форму для аморфных образцов – Рисунок 35.

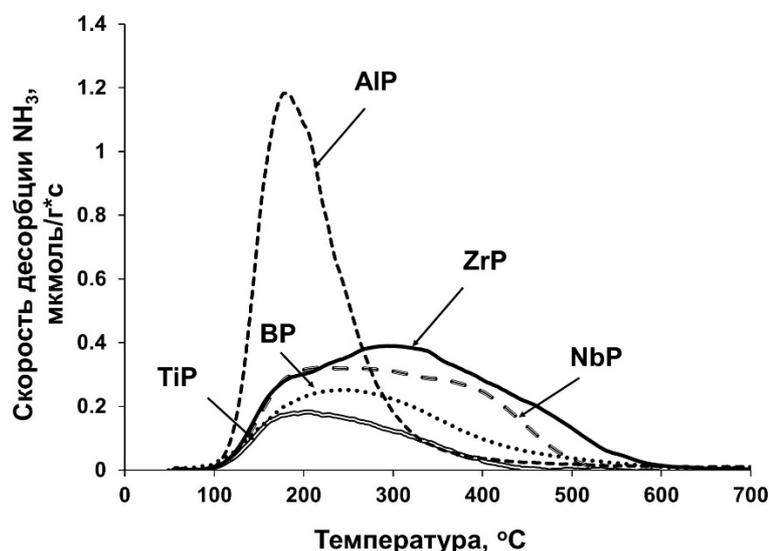


Рисунок 35. ТПД аммиака фосфатных катализаторов

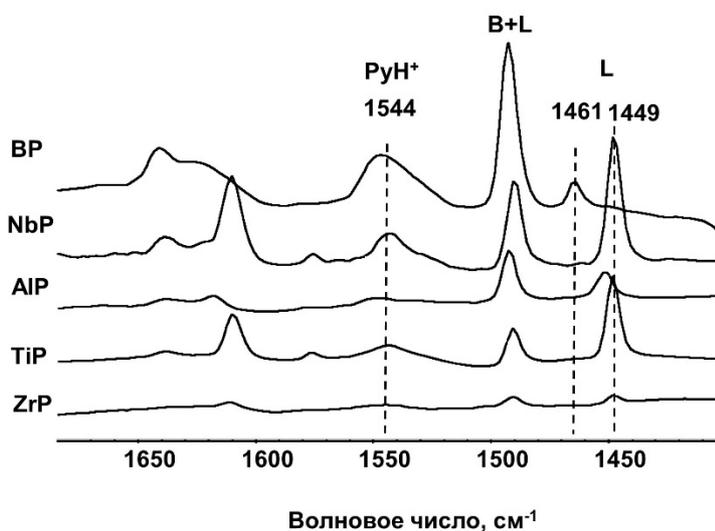
Наиболее схожими кислотными свойствами обладают катализаторы ZrP и NbP, для которых характерно наличие большого количества центров разной силы. Для фосфатов титана и в особенности алюминия мы наблюдаем большее количество слабых кислотных центров, по сравнению с другими образцами. Для фосфата алюминия такое узкое распределение центров по

силе вполне характерно и подтверждается литературными данными [144, 154, 186]. Авторы [145] объясняют такой профиль кривой ТПД десорбцией физисорбированного аммиака, а также его отрывом со слабых центров Льюиса и терминальных Р-ОН групп.

Интересные результаты показал фосфат бора. Несмотря на кристаллическую структуру, данный материал имеет профиль кривой ТПД, характерный для аморфных веществ, т.е. с широким распределением центров по силе (однако преимущественно со слабыми центрами). По-видимому, развитая площадь поверхности, а также возможное наличие аморфной фазы в материале способствуют образованию дефектов на поверхности системы и формированию доступных кислотных центров. В случае синтеза серии борфосфатных образцов из борной кислоты помимо крайне малой величины поверхности системы практически не проявляли кислотных свойств. Общее количество кислотных центров возрастает в следующем ряду металлфосфатов:  $TiP < BP < NbP < ZrP < AlP$ .

Метод ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина позволил исследовать природу и тип кислотных центров синтезированных образцов. Главной сложностью данного метода является трудность точного расчета количества центров Льюиса и Брэнстеда, т.к. для каждого конкретного вещества необходимо подбирать соответствующий ему коэффициент экстинкции. В литературе не представлены коэффициенты для данных фосфатных материалов. Чаще всего используют коэффициенты, рассчитанные для цеолитных систем [92, 187-190].

ИК-спектры адсорбированного пиридина на фосфатных катализаторах представлены на Рисунке 36.



**Рисунок 36. ИК-спектры адсорбированного пиридина на фосфатных катализаторах (предобработка при 280°C)**

Наличие полос в области  $1540-1550\text{ см}^{-1}$  и в области  $1449-1461\text{ см}^{-1}$  указывает на присутствие во всех образцах центров Брэнстеда и Льюиса. Согласно [92, 187], полосы  $1592$  и  $1490\text{ см}^{-1}$  соответствуют Н-связанному пиридину; полосу  $1544\text{ см}^{-1}$  соотносят с протонированной на центрах Брэнстеда молекулой пиридина; полосы в области  $1449-1461\text{ см}^{-1}$  соответствуют пиридину, адсорбированному на льюисовских центрах. Кислотность Брэнстеда обусловлена терминальными Р-ОН группами, а также частично гидроксильными группами на металлах. В качестве центров Льюиса выступают координационно ненасыщенные атомы металлов [187]. ИК-спектры образца борфосфата значительно отличались от остальных веществ в области  $1445 - 1465\text{ см}^{-1}$ . Полоса, соответствующая адсорбции пиридина на центрах Льюиса, значительно сдвинута в область высоких волновых чисел ( $1461\text{ см}^{-1}$ ). Аналогичные результаты приведены в работе Travert et al. [187] для ряда металл-оксидных систем. В частности, полоса адсорбции пиридина на льюисовских центрах сдвинулась с  $1449$  до  $1462\text{ см}^{-1}$  в следующем ряду веществ:  $\text{MgO-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{/V}_2\text{O}_5$ . Авторы объясняют полученные результаты увеличением поляризационной силы катиона в приведенном ряду оксидов. По всей видимости, мы наблюдаем аналогичный эффект для фосфатных материалов, т.к. кроме образца борфосфата мы можем увидеть небольшой сдвиг до  $1454\text{ см}^{-1}$  в случае образца AlP. Другим объяснением может служить кристаллическая структура ВР, которая может способствовать формированию сильных льюисовских центров.

Следует отметить, что соотношение количества центров Брэнстеда и Льюиса (В/Л) в фосфатах металлов сильно зависит от количества хемисорбированной воды. Взаимодействие молекул воды с координационно ненасыщенными центрами приводит к образованию ОН групп. И наоборот, дегидратация образца сопровождается трансформацией центров Брэнстеда в центры Льюиса [106]. В ходе работы исследовалась зависимость количества центров разного типа от температуры предобработки образцов перед ИК-экспериментом (Таблица 9). Так как в условиях каталитического эксперимента в ходе реакций дегидратации в смеси продуктов и на поверхности катализатора присутствует вода, для воспроизведения подобных условий в ИК-ячейку напускали воду после предобработки образца при  $280^\circ\text{C}$ , после чего адсорбировали пиридин. Для расчета количества центров разного типа использовались коэффициенты экстинкции из [190].

При высоких температурах прокаливания ( $400^\circ\text{C}$ ) соотношение В/Л меньше 1 для всех образцов, кроме ВР. ВР при всех выбранных условиях характеризуется значительным количеством центров Брэнстеда.

**Таблица 9.** Мольное соотношение центров Брэнстеда и Льюиса для фосфатных образцов при различных условиях предобработки

Образец	Температура предобработки		
	400°C	280°C	280°C/H <sub>2</sub> O**
	моль В/ моль L*		
<b>ZrP</b>	0,4	3,0	7,9***
<b>AlP</b>	0,5	0,9	4,7
<b>TiP</b>	0,1	0,6	0,8
<b>NbP</b>	0,8	0,9	1,5
<b>BP</b>	3,1	11,4	252,6***

\* - В – центры Брэнстеда (полоса адсорбции 1544 см<sup>-1</sup>), L- центры Льюиса (полоса адсорбции 1449 см<sup>-1</sup>) коэффициенты экстинкции для центров Брэнстеда – 0,73, центров Льюиса – 1,11 [190];

\*\* - Прокаливание при 280°C, после чего адсорбция воды на поверхность катализатора;

\*\*\* - Количество центров Брэнстеда мкмоль/г, адсорбция пиридина на центрах Льюиса не наблюдалось

При прокаливании катализаторов при 280°C количество бренстедовских центров закономерно увеличивается (по сравнению с 400°C), однако для образцов AlP, NbP, и в особенности для TiP остается значительное количество центров Льюиса. Ниобий фосфат оказался наиболее устойчив к прокаливанию, и изменение температуры предобработки практически не повлияло на его кислотные свойства.

При взаимодействии с водой после прокаливании при 280°C центры Льюиса трансформируются в центры Брэнстеда. Доля бренстедовской кислотности возрастает для всех систем, однако TiP по-прежнему характеризуется большим количеством льюисовских центров.

Для фосфата бора после предобработки при 280°C в системе присутствует большое количество бренстедовских центров, а дополнительная адсорбция воды приводит к полному исчезновению центров Льюиса. Наибольший прирост центров Брэнстеда после адсорбции воды наблюдается для систем AlP и ZrP. Фосфат алюминия в водной среде очень активно адсорбирует молекулы H<sub>2</sub>O, однако при прокаливании при высоких температурах теряет незначительное количество бренстедовских центров, что можно связать с сильной адсорбцией воды на центрах Льюиса. Фосфат циркония ZrP интересен тем, что легко адсорбирует воду в водной среде и теряет ее при повышении температуры прокаливании, т.е. данный катализатор наиболее зависим от температурных обработок. Наибольшим количеством центров Брэнстеда при любых условиях

проведения эксперимента характеризуется образец ВР, тогда как фосфат титана дает максимальный вклад люсовских центров.

\*\*\*

Соотношение кислотных центров разного типа наряду с общей кислотностью системы и ее поверхностными характеристиками является важным фактором для твердых кислотных катализаторов. Исследование влияния данных характеристик на каталитические свойства материалов имеет большое значение для поиска наиболее эффективного катализатора дегидратации 2,3-бутандиола.

#### 4.2.4. Каталитические свойства

Каталитические свойства фосфатных катализаторов разного типа исследовали при температуре 250°C в широком интервале варьирования массовых скоростей подачи 2,3-бутандиола (1-500 ч<sup>-1</sup>). Сравнение каталитической активности проводили по начальным скоростям превращения 2,3-бутандиола, рассчитанным из наклона кинетических кривых в области низких конверсий (< 10%). В Таблице 10 приведены значения начальных скоростей для всех катализаторов дегидратации.

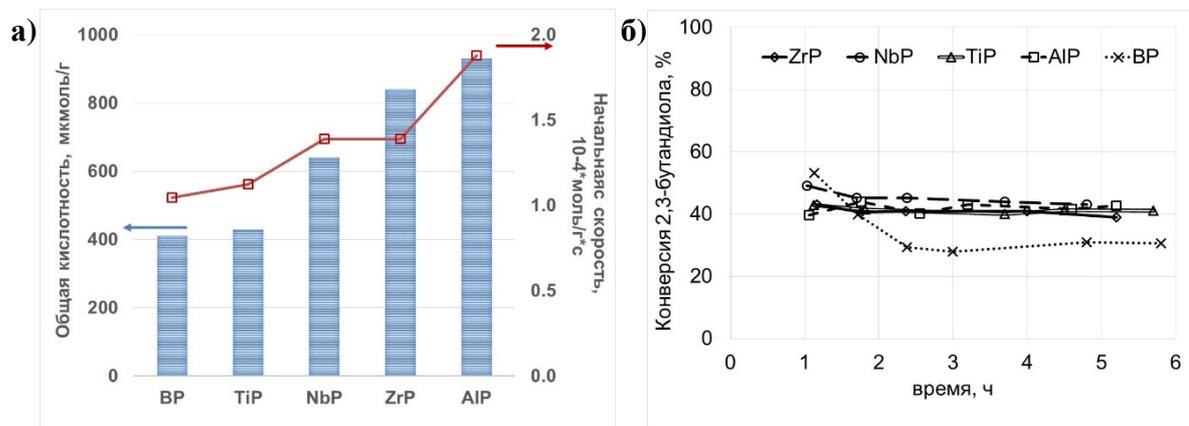
**Таблица 10.** Начальные скорости дегидратации 2,3-бутандиола фосфатных катализаторов при 250°C

Катализатор	Массовая скорость подачи 2,3-бутандиола, ч <sup>-1</sup>	Начальная скорость конверсии 2,3-бутандиола (250°C), 10 <sup>-4</sup> * моль/г*с
ВР	300	1,0
TiP	300	1,1
NbP	400	1,4
ZrP	400	1,4
AlP	500	1,9

Среди металлофосфатных катализаторов наибольшей начальной скоростью обладает образец фосфата алюминия. Наименьшая начальная скорость конверсии 2,3-бутандиола характерна для фосфата бора, единственного кристаллического образца в данном ряду катализаторов.

Для фосфатов металлов можно проследить прямую зависимость начальной скорости реакции дегидратации 2,3-бутандиола от общей кислотности катализаторов, измеренной

методом ТПД аммиака. На Рисунке 37а представлена зависимость начальных скоростей от общего количества кислотных центров материалов. Однако необходимо иметь в виду, что данная зависимость активности веществ от их кислотных свойств должна рассматриваться в рамках однотипных материалов, со схожей текстурой и структурой, а также близким химическим составом. При рассмотрении зависимости активности цеолитных или оксидных систем в данном процессе от их кислотных свойств мы можем наблюдать иную картину.



**Рисунок 37. Зависимость начальных скоростей конверсии 2,3-бутандиола при 250°C от количества кислотных центров фосфатных катализаторов (а); Временные кривые конверсии 2,3-бутандиола для металлофосфатов (250°C, массовая скорость подачи 2,3-БД=10-50 ч<sup>-1</sup>) (б)**

Следует также отметить, что все фосфатные катализаторы имели высокую устойчивость к дезактивации и работали стабильно на протяжении всех экспериментов, продолжительность которых составляла 5-6 часов (Рисунок 37б).

Сравнение каталитических свойств металлофосфатов с другими кислотными катализаторами дегидратации 2,3-бутандиола показывает, что синтезированные образцы проявляют большую активность в процессе, чем оксидные катализаторы [18, 19] и сравнимы по свойствам с цеолитами [16,17] и гетерополикислотами [15], однако проявляют более высокую стабильность каталитической активности во времени.

Селективность катализаторов сравнивали при близких конверсиях бутандиола, соответствующих 11-12% (Таблица 11). Близкие степени превращения достигались путем варьирования массовых скоростей подачи сырья. На всех катализаторах основным продуктом превращения 2,3-бутандиола выступает МЭК – наиболее стабильный продукт реакции. Содержание кетона в смеси получаемых продуктов составляет 60-67 мас. %. Помимо кетона, наблюдаются значительные количества изобутанала (14-30 мас. %). Содержание же

2-бутен-3-ола и бутадиена не превышает 12 мас. %. Максимальная суммарная селективность по последним наблюдается на борфосфате.

Селективности по продуктам при данных конверсиях близки для всех исследуемых систем. Основной путь превращения бутандиола состоит в пинаколиновой перегруппировке с образованием МЭК и альдегида в ходе гидридного и метильного сдвигов.

**Таблица 11.** Селективности по продуктам дегидратации 2,3-бутандиола при 250°C на фосфатных катализаторах

	ZrP	BP	NbP	TiP	AlP
<b>конверсия 2,3-бутандиола, %</b>	<b>11,2</b>	<b>11,3</b>	<b>11,2</b>	<b>12,1</b>	<b>12,1</b>
Массовая скорость подачи, ч <sup>-1</sup>	400	300	400	300	500
<b>селективность продуктов, мас. %</b>					
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
C <sub>8</sub>	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

Наименьшая селективность по МЭК наблюдается для систем BP и NbP. В случае фосфата бора низкая селективность по кетону скорее всего связана с его конденсацией с образованием тяжелых диоксоланов, т.к. именно для этого катализатора селективность по C<sub>8</sub>-продуктам была наиболее высокой. В случае фосфата ниобия катализатор по всей видимости более селективен по отношению к альдегиду (30%, максимальная в ряду фосфатов), что сказывается на снижении селективности по основному продукту дегидратации.

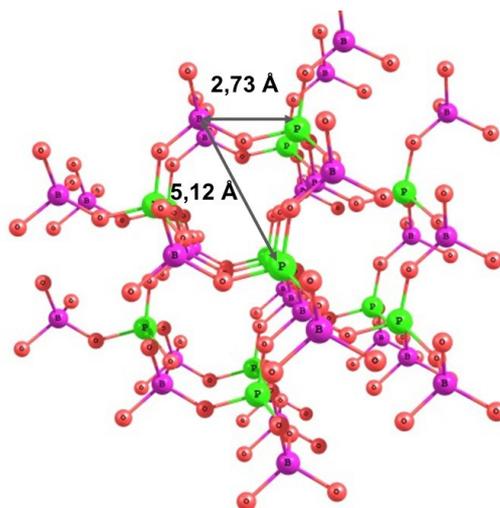
Не совсем корректно говорить о селективности как об избирательности катализаторов по отношению к наиболее термодинамически устойчивому продукту – МЭК. Кетон образуется на всех системах примерно одинаково. Термин избирательность работы катализатора (или селективность) более уместен в случае образования диена и ненасыщенного спирта, как менее термодинамически выгодных продуктов дегидратации.

На основе данных моделирования реакции дегидратации диола на поверхности фосфата циркония мы сделали выводы, что в исследуемом процессе для увеличения селективности по диену важными особенностями становятся:

- наличие кислотных центров обоих типов, т.к. в присутствии Льюисовских центров снижается энергия активации процесса отщепления протона с метильной группы диола с образованием 3-бутен-2-ола. Важно также взаимное расположение данных центров относительно друг друга. Для эффективного образования ненасыщенного спирта необходимо, чтобы центры Брэнстеда и Льюиса находились в непосредственной близости, иначе отщепление протона будет более энергозатратным процессом и статистически менее вероятным;
- параметры элементарной ячейки катализатора, т.к. соответствие геометрии ячейки размерам переходного соединения протонированного диола снижает энергии активации процессов отщепления протона с метильных групп, и образованию ненасыщенного спирта или МЭК, в зависимости от расстояния Me-P.

Нельзя утверждать, что наличие указанных особенностей в системе приводит к селективному синтезу бутадиена из бутандиола на любых фосфатных катализаторах. Необходимо также принимать во внимание природу металлов, доступность центров и др. Наибольшая селективность по сумме диен+3-бутен-2-ол наблюдается для 3 систем – титан-, цирконий- и борфосфатов.

Борфосфат – единственный кристаллический образец в ряду исследуемых фосфатов (Рисунок 38).



**Рисунок 38. Фосфат бора ВР**

Несмотря на схожую текстуру и кислотные свойства с другими образцами, ВР значительно отличается по каталитическим свойствам, что может быть также связано с параметрами

кристаллической решетки вещества. По всей видимости, диапазон расстояний Me-P решетки ВР является оптимальным для выброса протона с крайней метильной группы диола с образованием ненасыщенного спирта, даже несмотря на крайне небольшое количество льисовских центров на поверхности катализатора. Аморфный фосфат циркония обладает схожими каталитическими свойствами с фосфатом титана. Для обоих веществ, благодаря наличию обоих типов кислотных центров, а в случае ZrP также вероятно «оптимальным» расстоянием Zr---P, мы наблюдаем относительно высокие выходы по бутадиеву и ненасыщенному спирту. Однако образцы ВР и TiP характеризуются наименьшими значениями начальных скоростей конверсии 2,3-бутандиола, что значительно ограничивает область их использования.

Наибольшее количество тяжелых продуктов конденсации наблюдается для систем с наибольшим вкладом брэнстедовских центров в кислотность, что отражается в наименьшей селективности по кетону (ВР) или альдегиду (AlP). При температуре реакции 250°C и в присутствии воды в реакционной смеси для катализаторов ВР и AlP преобладают центры Брэнстеда, которые, вероятно, способствуют образованию в данной реакции термодинамически более выгодных продуктов, кетона и альдегида. В работе [16] приводят данные по конверсии 2,3-бутандиола на цеолитных материалах при низких температурах. Авторы отмечают сильную адсорбцию получаемого МЭК на поверхности и в порах цеолитов и, как следствие, образование тяжелых продуктов конденсации. Скорее всего мы наблюдаем тот же эффект, связанный с активным образованием кетона и альдегида на брэнстедовских центрах, при этом из-за сильной адсорбции происходит дальнейший процесс конденсации с бутандиолом.

Для катализаторов с кислотными центрами обоих типов – TiP и NbP – концентрация тяжелых продуктов в смеси продуктов была наименьшей. Отдельное внимание стоит уделить системе фосфата циркония. Для данного катализатора характерно также большое количество брэнстедовских центров при условиях проведения каталитического эксперимента. Однако количество тяжелых продуктов было сравнимо с льисовскими катализаторами TiP и NbP.

Повышение конверсии 2,3-бутандиола до 40-45% отражается в росте селективности по тяжелым продуктам для всех исследуемых систем, при этом максимальное количество характерно для брэнстедовских катализаторов - ВР и AlP (Таблица 12). Можно отметить, что для образцов ВР и AlP, наиболее селективных по C<sub>8</sub>-продуктам, наблюдается наименьшая селективность по изобутаналу. Это позволило предположить, что диоксоланы образуются в основном в результате конденсации альдегида с бутандиолом.

Наибольшая селективность по сумме продуктов диен + ненасыщенный спирт характерна, как и в случае низких конверсий, для кристаллического фосфата бора, фосфата титана и фосфата

циркония. Однако увеличение конверсии приводит к увеличению селективности по тяжелым продуктам и падению по целевым.

**Таблица 12.** Селективности по продуктам дегидратации 2,3-бутандиола при 250°C на фосфатных катализаторах.

	ZrP	BP	NbP	TiP	AlP
<b>конверсия 2,3-бутандиола, %</b>	40,9	39,8	45,2	41,5	40,2
<b>селективность продуктов, мас. %</b>					
МЭК	61,2	55,5	61,8	61,2	63,3
изобутаналь	16,3	7,4	22,7	18,4	3,7
3-бутен-2-ол	3,3	0,5	1,1	2,6	2,6
бутадиен-1,3	3,2	4,3	3,8	3,7	3,0
C <sub>8</sub>	16,0	32,3	10,6	14,1	27,4
бутадиен + 3-бутен-2-ол	6,5	7,9	4,9	6,3	5,6

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 металлфосфатах 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.

### **4.3. Дегидратация 2,3-бутандиола на аморфных и кристаллических фосфатах циркония**

#### **4.3.1. Синтез аморфных и кристаллических Zr-фосфатов**

С целью выявления влияния структуры, состава и текстуры фосфатных катализаторов на их каталитические свойства были синтезированы аморфные и кристаллические фосфаты циркония с разным составом [172, 173]. Для исследования влияния метода синтеза и состава катализатора на его физико-химические свойства варьировали растворитель реакционной смеси,

соотношение Me/P, а также температуру прокаливания готовых образцов (Таблица 13). Также были синтезированы кристаллические  $\alpha$  и  $\gamma$ - формы по методикам [111, 131]. Обозначение аморфных систем включает в себя численное значение мольного соотношения Me/P – значение в скобках, вид растворителя –этанол (e), а также температуру прокаливания в градусах Цельсия – значение в конце обозначения. Например, ZrP(1)-e-400 обозначает, что систему с мольным соотношением Zr/P=1 синтезировали в среде этанола и прокаливали при 400°C.

**Таблица 13.** Характеристики цирконийфосфатных образцов

Обозначение	Me/P, моль/моль	T прокаливания, °C	S BET, м <sup>2</sup> /г	V пор, см <sup>3</sup> /г	d пор, нм	a <sub>0</sub> <sup>*</sup> , мкмоль/г
ZrP	0,6	400	85	0,1	5-100	840
ZrP(0,5)-e-400	0,5	400	290	0,5	5-100	1564
ZrP(1)-e-400	0,8	400	139	0,2	5-100	527
ZrP-(0,5)-e-550	0,5	550	226	0,4	1-100	1114
ZrP(0,5)-e-1200	0,5	1200	6	0,1	10-100	25
$\alpha$ -ZrP-400	0,5	400	49	0,1	100-1000	316
$\gamma$ -ZrP-400	0,6	400	51	0,1	100-1000	280

\* - Количество адсорбированного NH<sub>3</sub>

В работе [162] описывается метод синтеза аморфного фосфата циркония с развитой поверхностью, но без использования каких-либо органических темплатов. Исходная методика приготовления геля фосфата циркония аналогична вышеописанной – в необходимом мольном соотношении смешивают растворы соли циркония и ортофосфорной кислоты. После отмывки геля, но до стадии температурных обработок образец помещают в избыток этанола для постепенного «вытеснения» молекул воды в системе молекулами спирта. Полученную смесь перешивают в течении длительного времени при комнатной температуре после чего отфильтровывают и промывают этанолом. Всю процедуру повторяют троекратно, после чего образец сушат и прокаливают в токе сухого воздуха при необходимой температуре. В ходе работы был воспроизведен данный синтез, в качестве температуры прокаливания были выбраны 400, 550 и 1200°C. Мольное соотношение Me/P варьировалось от 0,25 до 1.

Выбор методики авторы объясняют тем, что при образовании геля и частичном затвердевании вещества происходит образование полостей, внутри которых находится растворитель - вода, в исходной методике. При постепенном нагревании вода испаряется, и из-за высокого поверхностного натяжения воды хрупкие стенки полостей коллапсируют, тем самым

приводя к образованию материала с поверхностью, близкой по значению с кристаллическими аналогами. При использовании растворителя с меньшим поверхностным натяжением (этанол) коллапса стенок не происходит или происходит в меньшем количестве, что впоследствии положительно отражается на текстуре образца. Скорее всего, данный процесс сводится к тому, что в водной среде в полостях вещества происходит образование прочных водородных связей между молекулами воды и фосфатными группами катализатора. Водородные связи способствуют сближению фосфатных групп, и при нагревании и удалении воды из системы фосфатные группы конденсируются. За счет этого происходит уменьшение количества полостей и, как следствие, – снижение удельной площади поверхности. При замене растворителя на менее полярный (по сравнению с водой), в частности на этанол, количество водородных связей и их прочность значительно снижается. Таким образом, расстояние между фосфатными группами остается относительно большим, и при нагревании не происходит такой активной конденсации, как в случае с водной средой. Готовый образец после прокаливания обладает значительно более развитой площадью поверхности и объемом пор.

Повышение температуры прокаливания образца приводит к постепенному формированию фазы пирофосфата циркония, что согласуется с литературными данными – при увеличении температуры происходит десорбция молекул воды с поверхности материалов и конденсация фосфатных групп [162]. Образцы, прокаленные при 400°C, являются аморфными, при прокаливании при 550°C на дифрактограмме уже наблюдается широкий рефлекс в области 21 градуса на шкале 2θ, хотя образец остается аморфным. Увеличение температуры обработки до 1200°C приводит к образованию кристаллического пирофосфата  $ZrP_2O_7$ , фазовый состав которого подтвержден данными из базы данных ICDD PDF2 [73-2296] (Рисунок 39).

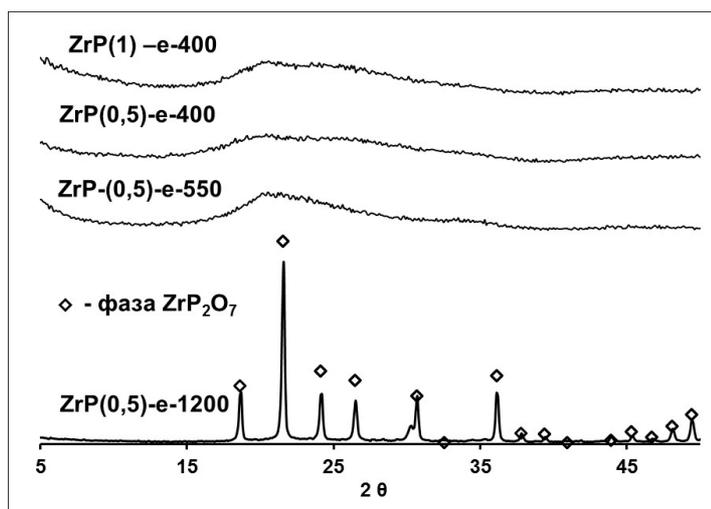
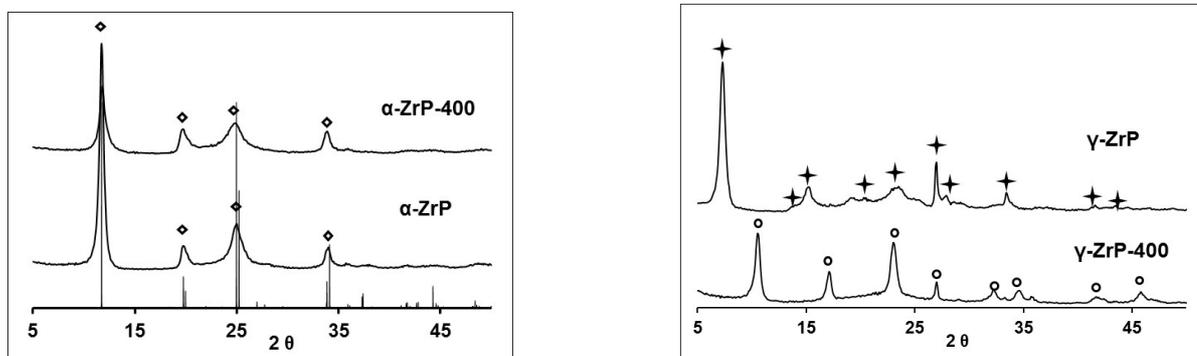


Рисунок 39. РФА ZrP образцов

В качестве образцов сравнения были синтезированы 2 наиболее распространенные кристаллические формы фосфаты циркония -  $\alpha$  и  $\gamma$ . Метод приготовления альфа-фосфата состоит в кипячении аморфного геля ZrP (полученного аналогично вышеописанным методам) в растворе ортофосфорной кислоты [110, 111]. В ходе синтеза происходит формирование слоистой структуры, описанной в литературном обзоре. Полученные образцы прокаливали при 400°C, РФА систем приведен на Рисунке 40.

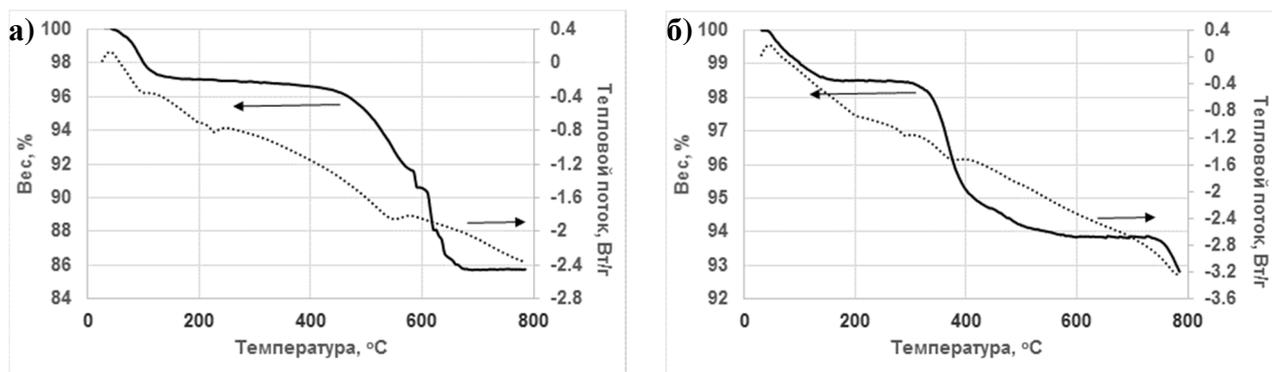


**Рисунок 40. РФА кристаллических фосфатов циркония ( $\diamond$  - фаза  $\alpha$ -ZrP,  $\+$  - фаза  $\gamma$  - ZrP,  $\circ$  - фаза пирофосфата Zr)**

Важным фактором формирования кристаллической структуры фосфата является концентрация кислоты, в которой кипятят аморфный гель, а также длительность этой стадии. Авторы [111] отмечают, что при кипячении геля в 12 молярной кислоте в течение более чем 400 часов происходит образование материала с высокой кристалличностью.

Выбранная методика синтеза позволила получить кристаллическую форму  $\alpha$ -ZrP ICDD PDF2 [34-127]. На рентгенограмме синтезированного образца наблюдаются широкие рефлекссы, что может быть связано с широким распределением частиц по размерам. При прокаливании системы при 400°C наблюдается уменьшение интенсивности рефлекссов, помимо этого появляется небольшая асимметричность пиков. Снижение интенсивности может быть связано с образованием мелких дефектов, а также присутствия других фаз в системе. Не совсем точно называть образец  $\alpha$ -ZrP-400  $\alpha$ -формой, т.к.  $\alpha$ -ZrP – это моногидрат  $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ . При прокаливании происходит постепенное отщепление молекул воды и  $\alpha$ -форма переходит в  $\zeta$  и  $\eta$ -формы. Однако для наиболее интенсивных рефлекссов положение на шкале  $2\theta$  не изменилось, и после прокаливании для образца  $\alpha$ -ZrP-400 преобладает  $\alpha$ -форма фосфата. Последовательную дегидратацию исследовали методом термогравиметрии (Рисунок 41). В отличие от аморфных систем для  $\alpha$ -цирконийфосфата наблюдаются два температурных интервала с падением массы - 100-200°C и 500-700°C. Первый из них связан с десорбцией молекул адсорбционной воды, находящихся на поверхности образца, и части кристаллизационной воды из межплоскостного

пространства. В интервале 500-700°C наблюдалось резкое падение массы на 10%. Скорее всего, при этих температурах происходит конденсация фосфатных групп с образованием пирофосфата циркония и отщепление образовавшихся молекул воды [111].



**Рисунок 41. ТГ-анализ кристаллических фосфатов  $\alpha$ -ZrP (а) и  $\gamma$ -ZrP (б)**

$\gamma$ -Цирконий фосфат изначально (в отличие от всех остальных систем) синтезируется в Na-форме. Ионы натрия играют важную роль в формировании структуры  $\gamma$ -формы, и изначальный синтез в H-форме невозможен [131]. Для того, чтобы контролировать процесс обмена ионов Na на H в образце после нескольких процедур ионного обмена проверяли массовое содержание натрия. По данным элементного анализа массовая доля Na составляла менее 0,1%.

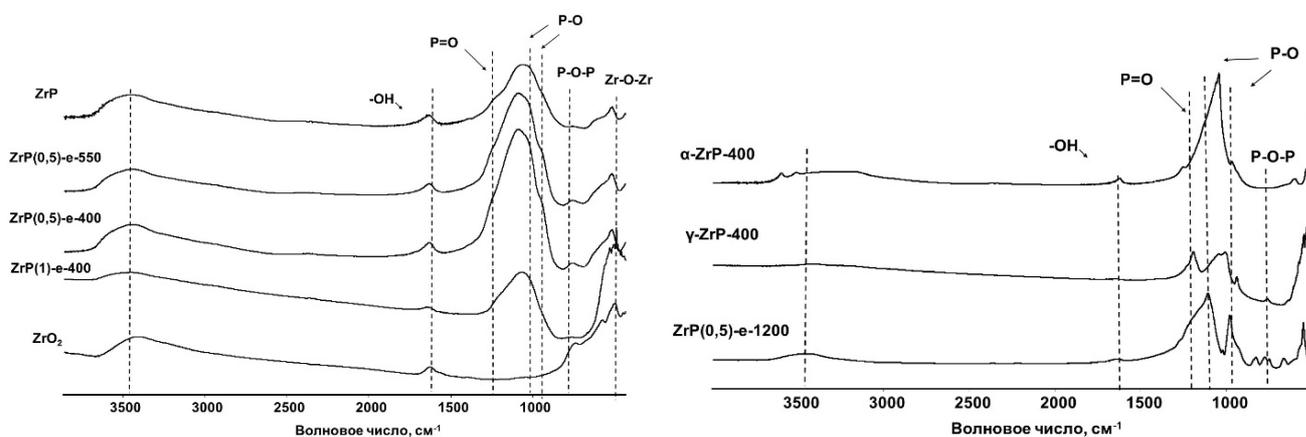
Полученные результаты РФА показали, что использованная методика синтеза позволяет получать  $\gamma$ -цирконийфосфат (Рисунок 40) – база данных PDF-2 [45-68], однако в отличие от других образцов,  $\gamma$ -фосфат циркония не устойчив при прокаливании при 400°C. Для прокаленного  $\alpha$ -ZrP, несмотря на уменьшение интенсивности и асимметрии пиков, общий вид рентгенограммы не поменялся, тогда как для прокаленного  $\gamma$ -ZrP фазовый состав изменился полностью. Пики рентгенограммы  $\gamma$ -ZrP-400 частично совпали с рефлексами пирофосфата циркония базы данных PDF-2 [36-189].

На Рисунке 41 приведены данные ТГ-анализа. Известно, что  $\gamma$ -ZrP уже при комнатной температуре начинает терять кристаллизационную воду и при прокаливании выше 350°C переходит в смешанный пирофосфат [111]. Основное падение массы образца соответствуют постадийному отщеплению воды при постепенной конденсации P-OH групп.

Элементный состав всех синтезированных образцов фосфата циркония определяли методом рентгено-флуоресцентного анализа. Для кристаллических фосфатов полученные данные согласуются с соответствующими им брутто-формулами, мольное соотношение Zr/P составило 0,5. Для аморфных образцов не удалось получить систему с малым содержанием металла, т.к. в данном случае избыток фосфорной кислоты вымывается при фильтрации получающегося осадка. Таким образом минимальное мольное соотношение Zr/P соответствует

брутто-формуле и составляет 1 к 2. Увеличение содержания циркония в образце, скорее всего, приводит к образованию смешанной системы с фосфатной и оксидной фазами, однако на рентгенограмме образца ZrP(1)-e-400 четкие рефлексы не наблюдаются.

Для изучения структуры синтезированных образцов также использовали метод ИК-спектроскопии (Рисунок 42).



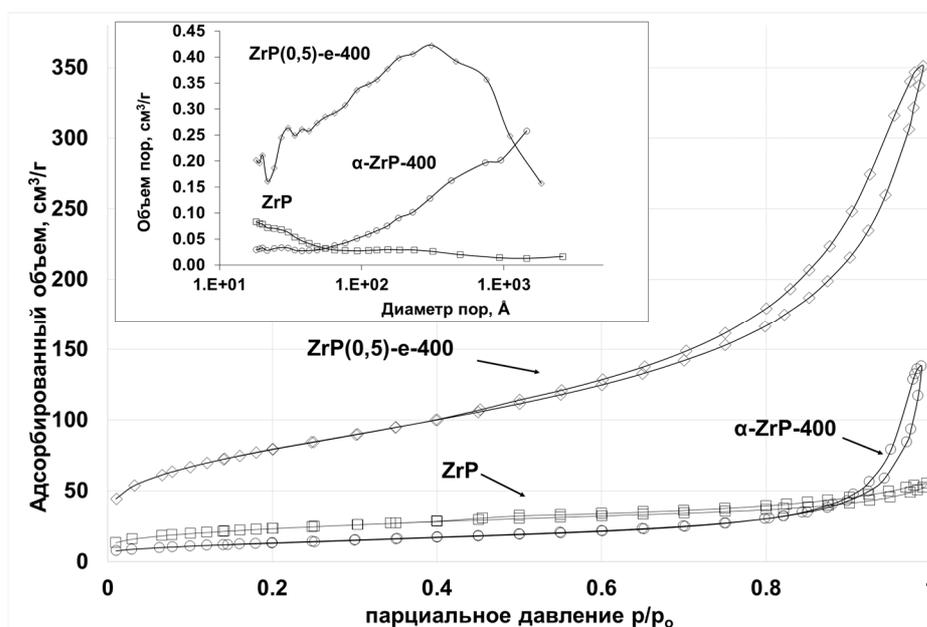
**Рисунок 42. ИК-спектры кристаллических и аморфных Zr-содержащих образцов**

Для кристаллической системы  $\alpha$ -фосфата циркония характерно наличие интенсивных полос в области  $1250-1100\text{ см}^{-1}$ , для  $\gamma$ -формы мы наблюдаем полосу в области  $745\text{ см}^{-1}$ , соответствующую связи P-O-P. Наличие данной полосы согласуется с данными РФА и подтверждает образование пирофосфатной фазы при прокаливании  $\gamma$ -фосфата при  $400^\circ\text{C}$ . Характеристические полосы  $\text{P}_2\text{O}_7$  группы – асимметричные и симметричные колебания (POP) согласно [191] наблюдаются в областях  $974-926$  и  $790-732\text{ см}^{-1}$ , соответственно. Для образца, прокаленного при  $1200^\circ\text{C}$ , наблюдается та же характеристическая полоса, что и для  $\gamma$ -формы, связанная с образованием пирофосфата при высоких температурах прокаливания аморфных систем. Для образца ZrP(1)-e-400 наблюдается полоса в области  $493\text{ см}^{-1}$ , характерная для связи Zr-O-Zr, что подтверждает наше предположение об образовании оксидной фазы металла для данной системы.

#### 4.3.2. Текстура образцов

Текстуру и пористость образцов исследовали методом низкотемпературной адсорбции азота. Для фосфатов циркония площадь поверхности зависит от таких факторов как кристалличность системы, метод синтеза и способы постобработки. Наибольшей удельной поверхностью обладает система Zr(0,5)-e-400, которую синтезировали в этанольной среде.

Для всех аморфных образцов характерен IV тип изотерм адсорбции, тогда как для кристаллического вещества – III (классификация по Брунауэру) (Рисунок 43). Изотермы типа II и III обычно связывают с образованием при адсорбции многих слоев, т.е. полимолекулярной адсорбцией. Различие между этими изотермами обусловлены различным соотношением энергии взаимодействия адсорбат-адсорбент и адсорбат-адсорбат. Изотермы типа IV отличаются от изотерм III тем, что в первых случаях адсорбция возрастает бесконечно при приближении давления пара к давлению насыщения, а в других случаях имеет место конечная адсорбция при давлениях насыщения. Изотермы типа II и III обычно характерны для адсорбции на непористом адсорбенте, а типа IV и V - на пористом твердом теле. Все типы изотерм описываются теорией полимолекулярной адсорбции БЭТ [192]. Для изотерм аморфных и кристаллических цирконийфосфатов характерно наличие гистерезиса, что говорит о наличии щелевидных пор или пластинчатых частиц материала.



**Рисунок 43. Изотермы адсорбции ZrP-образцов**

Два аморфных образца, приготовленные в разных растворителях, имеют одинаковый тип пор (о чем говорит одинаковый вид изотерм), однако их средний объем для этанольного образца значительно выше, что отражается в значительном росте изотермы при приближении давления пара к давлению насыщения. Невысокое значение удельной площади поверхности характерно для кристаллических фосфатов [111]. Поверхностные характеристики кристаллических  $\alpha$ - и  $\gamma$ -фосфатов циркония очень близки, несмотря на то, что прокаленный  $\gamma$ -фосфат представляется собой кристаллический пирофосфат циркония с незначительным содержанием других фаз.

Размеры пор для всех синтезированных образцов лежат в очень широком диапазоне. Для аморфных систем это вполне закономерно, т.к. в материалах нет определенной упорядоченной

системы каналов, и в ходе синтеза не использовали органические темплаты для формирования пор определенного размера. Для кристаллических материалов такое широкое распределение пор по размерам можно объяснить наличием разных фаз в образцах.

Повышение температуры прокаливания аморфного фосфата с 400 до 550°C отражается в заметном падении удельной площади поверхности вещества и уменьшении объема пор из-за частичной конденсации фосфатных групп. Прокаливание образца при 1200°C приводит к резкому падению удельной площади поверхности до 6 м<sup>2</sup>/г.

### 4.3.3. Кислотно-основные свойства

Для исследования кислотно-основных свойств материалов использовали метод ТПД аммиака. На Рисунке 44 приведены кривые десорбции аммиака для аморфных и кристаллических ZrP. Данные по количеству десорбированного аммиака для всех образцов приведены в Таблице 13.

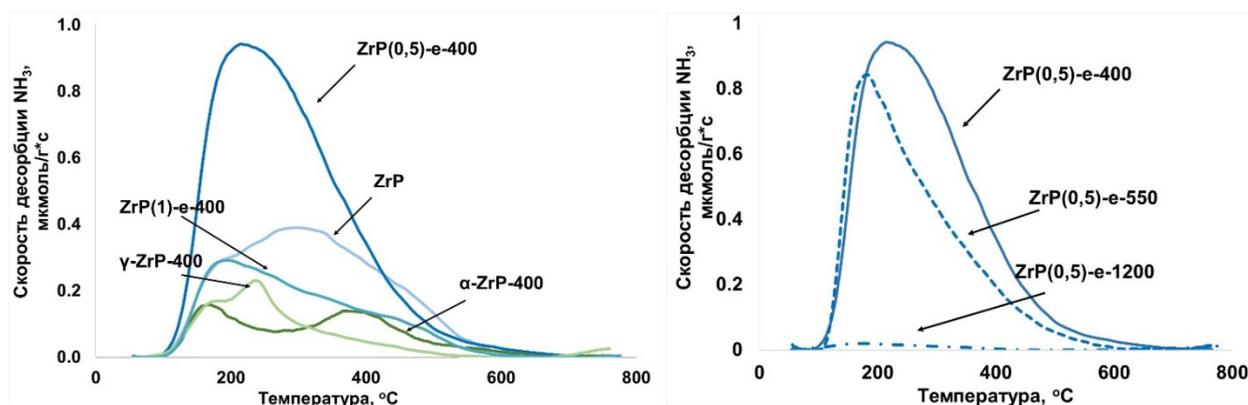


Рисунок 44. ТПД аммиака для Zr-содержащих образцов

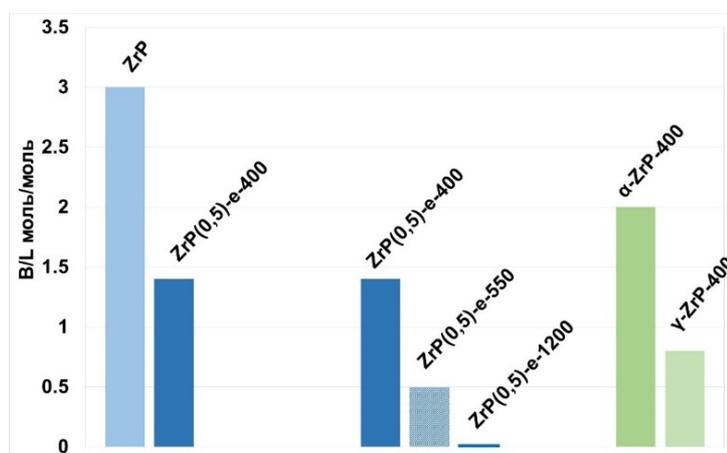
ТПД кривые аморфных образцов характеризуются одним широким пиком в интервале температур 200-400°C, отвечающим широкому распределению центров по силе. Напротив, для кристаллических образцов наблюдаются два более узких пика, т.к. в данном случае образуется упорядоченная структура с большим количеством идентичных между собой фосфатных групп. Для этанольного ZrP-е наблюдается самая большая по величине удельная площадь поверхности, что обуславливает большое количество и большую доступность центров. Снижение удельной поверхности за счет конденсации фосфатных групп приводит к исчезновению значительного числа центров. Этим же объясняется небольшая величина десорбированного аммиака с центров  $\gamma$ - и  $\alpha$ -фосфатов (по сравнению с аморфными веществами).

Общее количество центров растет в следующем ряду образцов:  $\gamma$ -ZrP-400 <  $\alpha$ -ZrP-400 < ZrP(1)-e-400 < ZrP < ZrP(0,5)-e-400, симбатно с увеличением удельной площади поверхности. На

Рисунке 44 приведены кривые ТПД аммиака для аморфного ZrP, прокаленного при 400, 550 и 1200°C, где наблюдается последовательное снижение общей кислотности систем с увеличением температуры постобработки. Прокаливание системы при 500°C приводит к снижению общей кислотности системы, а также к снижению количества сильно-кислотных центров [140]. Прокаливание при 1200°C приводит к образованию кристаллического пирофосфата с  $S_{уд}$  около 6 м<sup>2</sup>/г, что сопровождается резким снижением кислотности.

Кристаллические и аморфные вещества отличаются не только по общему количеству центров, но также и по их распределению по силе. Аморфные образцы обычно характеризуются широким диапазоном распределения кислотных центров по силе из-за наличия множества дефектов на поверхности образца. Для кристаллических фосфатов циркония мы наблюдаем два пика на кривой десорбции, что говорит о более однородном распределении кислотных центров по силе, т.к. в ходе синтеза образуется слоистая структура с большим количеством идентичных между собой фосфатных групп. Полученные данные хорошо коррелируют с литературой [138]. Авторы [138] считают, что первый пик на кривой ТПД отвечает разрушению комплекса  $Zr(NH_4)_2(PO_4)_2$ , тогда как второй –  $ZrNH_4PO_4HPO_4$ . К тому же для слоистых кристаллических фосфатов отмечают, что количество слабых центров обычно меньше, чем сильных, т.к. количество внешних Р-ОН значительно ниже по сравнению с внутренними (межслойными). Постепенное прокаливание кристаллических образцов также снижает их кислотную функцию за счет уменьшения межслойного расстояния и конденсации фосфатных групп, что приводит к уменьшению количества центров, а также их доступности.

Природу кислотных центров фосфатов циркония изучали методом ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина. Соотношение количества центров Брэнстеда и Льюиса в образцах приведено на Рисунке 48.



**Рисунок 45. Соотношение центров Брэнстеда и Льюиса на образцах ZrP, предобработанных при 280°C**

Как видно из диаграммы, проведение синтеза в присутствии этанола, а также увеличение температуры прокаливания образцов приводит к снижению вклада центров Брэнстеда.  $\alpha$ -ZrP-400 характеризуется меньшим соотношением В/Л, чем ZrP.

#### 4.3.4. Каталитические свойства

Для сравнения активности образцов были рассчитаны начальные скорости конверсии 2,3-бутандиола аналогично вышеописанному методу (Таблица 14).

**Таблица 14.** Начальные скорости и селективности по продуктам дегидратации 2,3-бутандиола при 250°C для ZrP-катализаторов

	ZrP	ZrP(0,5)-e-400	ZrP(1)-e-400	ZrP-(0,5)-e-550	ZrP(0,5)-e-1200	$\alpha$ -ZrP-400	$\gamma$ -ZrP-400
Начальная скорость $10^{-4}$ * моль/г*с (250°C)	1,4	2,2	1,7	1,9	0,2	0,7	0,5
конверсия 2,3-бутандиола, %	11,2	11,8	11,0	11,1	11,5	12,0	10,9
Массовая скорость подачи, ч <sup>-1</sup>	400	600	500	550	50	200	150
<b>селективность продуктов, мас. %</b>							
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 <sub>8</sub>	4,1	10,8	18,7	8,7	7,9	3,6	9,4
<b>бутадиен + 3-бутен-2-ол</b>	<b>6,6</b>	<b>6,7</b>	<b>5,5</b>	<b>7,0</b>	<b>9,5</b>	<b>7,1</b>	<b>7,4</b>

Результаты показали, что активность фосфатов циркония коррелирует с удельной площадью поверхности образцов и общим количеством кислотных центров. Наилучший результат показал образец с Zr(0,5)-e-400, полученный в этаноле. Данный катализатор показал наибольшую активность среди всех синтезированных систем. Образец, прокаленный при 550°C ZrP(0,5)-e-550 показал несколько меньшую активность, этот же образец, прокаленный при 1200°C с удельной площадью поверхности около 6 м<sup>2</sup>/г обладал самой низкой активностью в

реакции в ряду сравниваемых катализаторов. Кристаллические фосфаты циркония показывают значительно меньшую активность в реакции по сравнению с аморфными образцами.

Для кристаллических катализаторов наблюдается увеличение незначительное суммы селективностей по продуктам бутadiен-1,3+3-бутен-2-ол по сравнению с аморфными системами. Повышение температуры прокаливания систем постепенно приводит к формированию фазы пирофосфата циркония. В частности, для образцов  $ZrP(0,5)$ -е происходит увеличение суммы селективностей диена и ненасыщенного спирта при повышении температуры обработки от 400 до 1200°C. Мы можем связать этот факт с тем, что при постепенном образовании фазы пирофосфата в системе могут формироваться элементарные ячейки с фиксированным расстоянием между металлом и фосфором, которое, по всей видимости, оптимально для эффективного образования ненасыщенного спирта и бутadiена в последствии. Основной проблемой является низкая активность кристаллических систем в реакции.

\*\*\*

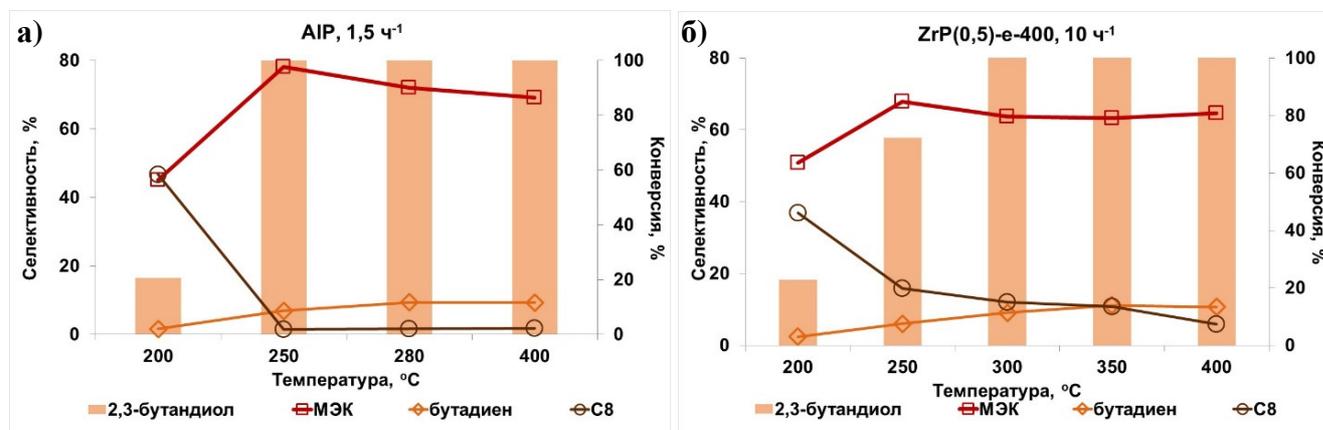
Таким образом, полученные результаты показали, что выбор методики синтеза (в частности, выбор среды проведения синтеза) значительно влияет на физико-химические и каталитические свойства фосфатных катализаторов. Замена воды на менее полярный этанол способствует образованию материала с развитой удельной площадью поверхности, большим количеством кислотных центров разного типа, что отражается на активности катализатора в исследуемом процессе. Следует отметить, что 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 бутadiену, основным направлением процесса остается синтез МЭК.

#### **4.4. Влияние условий дегидратации 2,3-бутандиола на Al- и Zr-фосфатных катализаторах**

Фосфаты алюминия (AlP) и циркония (ZrP-e) проявили себя как наиболее активные и селективные катализаторы превращения 2,3-бутандиола в МЭК (Таблицы 10, 14). В связи с этим, с целью выбора условий синтеза МЭК 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 [172].

Температуру процесса варьировали в диапазоне 200-400°C. Для изучения температурной зависимости на AlP катализаторе была выбрана массовая скорость подачи 1,5 ч<sup>-1</sup>, а на

ZrP(0,5)-e-400 - 10 ч<sup>-1</sup>, что обусловлено более высокой каталитической активностью последнего (см. Таблицы 10 и 14). На Рисунке 46 представлены конверсия диола и селективности по МЭК, бутадиену и тяжелым побочным продуктам в зависимости от температуры проведения эксперимента AlP и ZrP(0,5)-e-400.

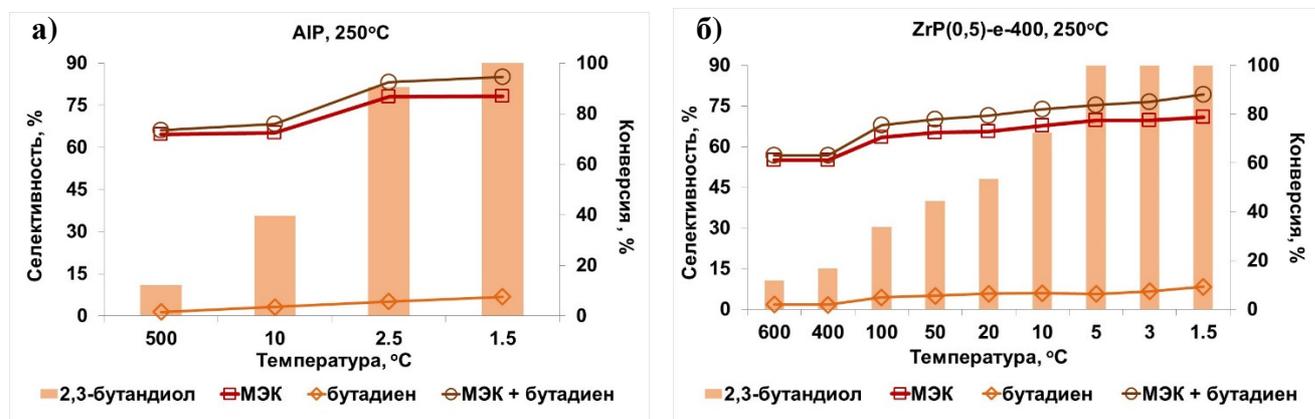


**Рисунок 46. Влияние температуры реакции на показатели процесса на AlP при массовой скорости подачи 2,3-бутандиола=1,5 ч<sup>-1</sup>(а) и на ZrP(0,5)-e-400 при 10 ч<sup>-1</sup> (б)**

При температуре 200°С конверсия диола не превышает 25% на обоих катализаторах. Селективность по МЭК составляет всего 45 и 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 достигает 47 мас. % на AlP и 37 мас. % на ZrP-е. Увеличение температуры реакции до 250-300°С позволяет достигнуть 100% конверсии, при этом селективность по МЭК увеличивается. Дальнейшее увеличение температуры сопровождается некоторым 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 AlP и до 68 мас. % в случае ZrP(0,5)-e-400 при температуре в 250°С.

Наибольшая селективность по бутадиену-1,3 наблюдается на выбранном цирконийфосфатном катализаторе при 350°С. При увеличении температуры с 200 до 350°С происходит закономерный рост содержания бутадиена в смеси продуктов реакции, однако при 400°С отмечается падение селективности по диену. Падение селективности по диену при температурах >350°С можно связать с нестабильной работой катализатора, так как образец ZrP(0,5)-e-400 прокален при 400°С, и работа в температурной области, близкой к температуре прокаливания, может сказываться на текстуре и кислотных свойствах катализатора.

Зависимость показателей процесса от массовой скорости подачи сырья приведена на Рисунке 47 для температуры 250°C. Увеличение скорости подачи приводит к закономерному падению конверсии диола. ZrP(0,5)-е-400 является более активным катализатором: 100% конверсия на нем достигается уже при 5 ч<sup>-1</sup>. Для AIP необходимы более низкие массовые скорости подачи.



**Рисунок 47. Влияние массовой скорости подачи 2,3-бутандиола на показатели процесса при 250°C на AIP(а) и ZrP(0,5)-е-400 (б)**

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 AIP составляет 78 мас.% и достигается в интервале массовых скоростей 1,5-2,5 ч<sup>-1</sup>. Для ZrP(0,5)-е-400 она составляет 70-71 мас.% и достигается в интервале массовых скоростей 1,5-5 ч<sup>-1</sup>. Следует отметить несколько более высокую селективность по бутадиену в случае работы ZrP(0,5)-е-400 в области низких скоростей подачи сырья. Сумма селективностей по целевым продуктам (МЭК и бутадиен) достигает 76 мас. % на ZrP(0,5)-е-400 и 85 мас. % на AIP.

Замена проточного каталитического реактора на реактор периодического действия способствовала увеличению вклада тяжелых продуктов и снижению селективности по целевым продуктам, в связи с увеличением времени контакта сырья и первичных продуктов с катализатором. На Рисунке 48 представлены сравнительные селективности по основным продуктам реакции для разных типов реактора при уровне конверсии бутандиола около 55%.



**Рисунок 48. Селективности по продуктам дегидратации 2,3-бутандиола для каталитических реакторов различных типов. (Конверсия 2,3-бутандиола  $\approx$  55%).**

В работе использовался статический реактор автоклавного типа, в который помещали исходный бутандиол и выбранный фосфатный катализатор  $ZrP(0,5)-e-400$ , массовая доля катализатора от общей смеси составляла 5%. Температура процесса ограничивалась температурой испарения масла масляной бани автоклава и составляла  $150^{\circ}C$ . Для создания избыточного давления в 10 атм. в автоклав после загрузки реагентов напускался азот. Главная особенность протекания реакции дегидратации диола в статическом реакторе заключается в значительном образовании тяжелых продуктов конденсации (по сравнению с проточным реактором), что согласуется с данными авторов [15], однако основным продуктом процесса все равно является МЭК. Можно предположить, что при большем времени проведения процесса, мы будем наблюдать еще более значительное количество тяжелых продуктов, т.к. возрастает время контакта активных центров катализатора с исходным диолом и первичными продуктами дегидратации. Возможно, более тщательный подбор условий эксперимента позволит улучшить показатели процесса в статическом реакторе.

Таким образом, можно отметить, что в равных условиях проведения процесса каталитические реакторы проточного типа являются более предпочтительными для проведения дегидратации 2,3-бутандиола в присутствии фосфатных катализаторов.

Помимо температуры, давления и скорости подачи сырья, варьирование скорости потока и типа газа-носителя также могут сказываться на показателях реакции. В работах Sato et al. частым примером селективного синтеза бутадиена на оксидах редкоземельных металлов является проведение процесса в среде водорода или смеси водород-азот [71, 93]. К сожалению, авторы не приводят конкретного объяснения причины увеличения селективности по диену при переходе от азота к водороду в качестве газа-носителя.

Для большинства каталитических экспериментов в работе в качестве газа-носителя выступал азот, который подавали в реактор со скоростью 25 мл/ч. При увеличении скорости подачи газа до 45 мл/ч (для сравнения с литературными данными [71]) при прочих равных условиях не наблюдалось изменения активности или селективности работы катализатора ZrP(0,5)-e-400.

Замена азота на водород со скоростью 25 мл/ч также не оказала влияния на показатели процесса. Предполагалось, что при переходе к инертному водороду будет наблюдаться образование продуктов гидрирования кетона и альдегида, а также значительное содержание н-бутенов в смеси. Однако данные соединения не наблюдались в смеси продуктов реакции. Это можно объяснить отсутствием явных гидрирующих центров на поверхности образцов.

Таким образом, 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 (25 мл/ч).

\*\*\*

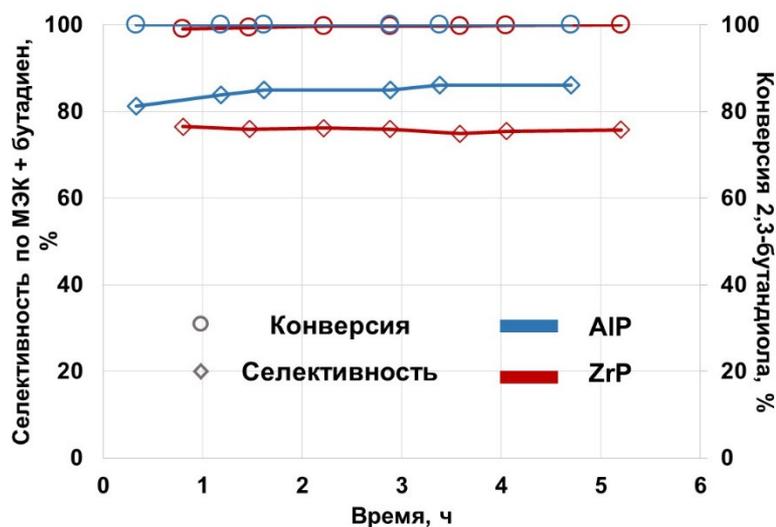
В Таблице 15 приведены условия, рекомендованные для проведения процесса дегидратации 2,3-бутандиола на катализаторах AlP и ZrP(0,5)-e-400, и показатели процесса, достигнутые в этих условиях.

**Таблица 15.** Условия и показатели процесса конверсии 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 <sup>-1</sup>	5	1,5
Температура, °С	250	
Газ-носитель	N <sub>2</sub>	
Тип реактора	проточный	
<b>Показатели дегидратации 2,3-бутандиола</b>		
Конверсия 2,3-бутандиола, %	100	100
Селективность по МЭК, мас. %	70	78
Селективность по сумме МЭК + бутадие-1,3, %	76	85
Производительность катализатора по МЭК, г/г*ч	3,0	1,0
Производительность катализатора по бутадие-1,3, г/г*ч	0,2	0,1

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: производительность этого катализатора в 3 раза выше, чем в случае

AlP. Следует отметить, что оба катализатора стабильно работали в ходе всего эксперимента (Рисунок 49).



**Рисунок 49.** Временные кривые конверсии 2,3-бутандиола для Al- и Zr-фосфатов (250°C, массовая скорость подачи 2,3-БД=1,5 и 5 ч<sup>-1</sup>)

#### 4.5. Сравнение активности фосфатов с другими кислотными катализаторами дегидратации 2,3-бутандиола

В связи с тем, что приведенные в литературе данные по каталитическим свойствам кислотных катализаторов дегидратации 2,3-бутандиола [15-19, 71] получены в различных условиях, сравнение изученных в работе фосфатов с известными катализаторами дегидратации представляется затруднительным. Поэтому в настоящей работе была предпринята попытка провести сопоставление в одинаковых условиях. Для сравнения были выбраны цеолитные и оксидные системы, которые известны как наиболее активные катализаторы дегидратации 2,3-бутандиола [193].

##### 4.5.1. Цеолиты

В качестве цеолитных катализаторов были выбраны материалы, различающиеся:

- структурой (цеолиты типа MFI, FAU BEA)
- общим количеством кислотных центров (H-MFI и H-FAU с различным соотношением Si/Al),
- природой кислотных центров (H-BEA, deAl BEA, Zr-BEA).

Цеолитные катализаторы со структурой FAU, BEA и MFI были предоставлены компанией Zeolyst. Образец deAl BEA был получен путем деалюминирования цеолита BEA, а Zr-содержащий цеолит был синтезирован методом пост-синтетического модифицирования образца deAl BEA по методике, описанной в экспериментальной части. Все полученные материалы были исследованы комплексом физико-химических методов. Характеристики образцов приведены в Таблице 16.

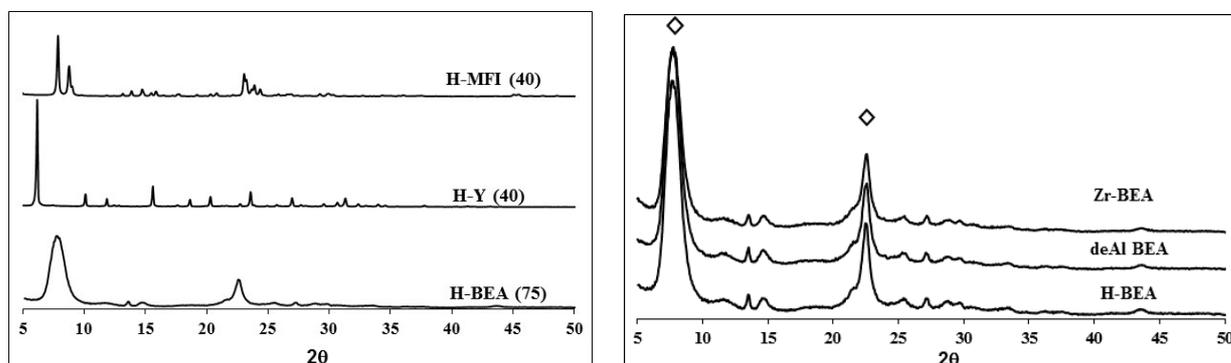
**Таблица 16.** Характеристики цеолитных катализаторов

Образец	Размер пор, Å	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	V пор, см <sup>3</sup> /г	$a_0^{**}$ , мкмоль/г
H-BEA(75)	7	587	0,8	220
deAl BEA	7	572	0,9	43
Zr-BEA	7	529	0,8	270
H-MFI(40)	5,5	425	0,2	480
H-MFI(140)	5,5	400	0,1	191
H-Y(30)	8; 12	720	0,5	351
H-Y(40)	8;12	780	0,4	210

\* - Si/Zr

\*\* - Количество адсорбированного NH<sub>3</sub>

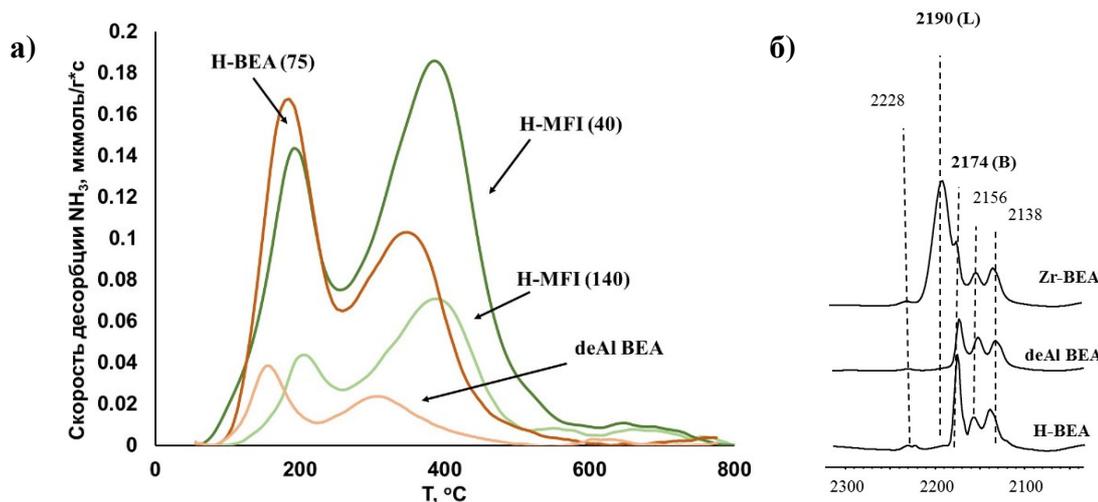
Структуру образцов исследовали методом РФА. Дифрактограммы, приведенные на Рисунке 50, подтверждают фазовый состав всех полученных цеолитов и указывают на их высокую кристалличность (Рисунок 50). Для образцов deAl BEA и Zr-BEA наблюдается некоторое снижение интенсивности рефлексов по сравнению с H-BEA, что указывает на возможное образование дефектов, либо частичную аморфизацию образца после обработки кислотой [194-196].



**Рисунок 50.** Рентгенофазовый анализ цеолитных катализаторов

Для контроля процесса деалюминирования (deAl BEA) и последующего введения циркония (Zr-BEA) использовали метод химического анализа образцов. Полученные результаты показали, что деалюминирование исходного цеолита BEA прошло не полностью, и остаточное массовое содержание алюминия в образце deAl BEA составляет 0.05%. Предложенный в работе метод введения циркония позволил получить образец с высоким содержанием металла, равным 2%. В литературе представлены разные способы синтеза системы Zr-BEA [194, 197], в частности гидротермальный синтез цеолита с введением соли циркония в реакционную смесь или пропитка по влагоемкости водными солями Zr. Однако данные методы не позволяют вводить металл в структуру цеолита в значительных количествах, и массовое содержание обычно не превышает 1% [197].

Кислотные свойства систем изучали методами ТПД аммиака и ИК адсорбированного CO. Общее количество кислотных центров и их распределение по силе исследовали с помощью метода термопрограммированной десорбции аммиака. На Рисунке 51а приведены кривые ТПД NH<sub>3</sub> для цеолитов BEA и MFI с разным соотношением Si/Al.



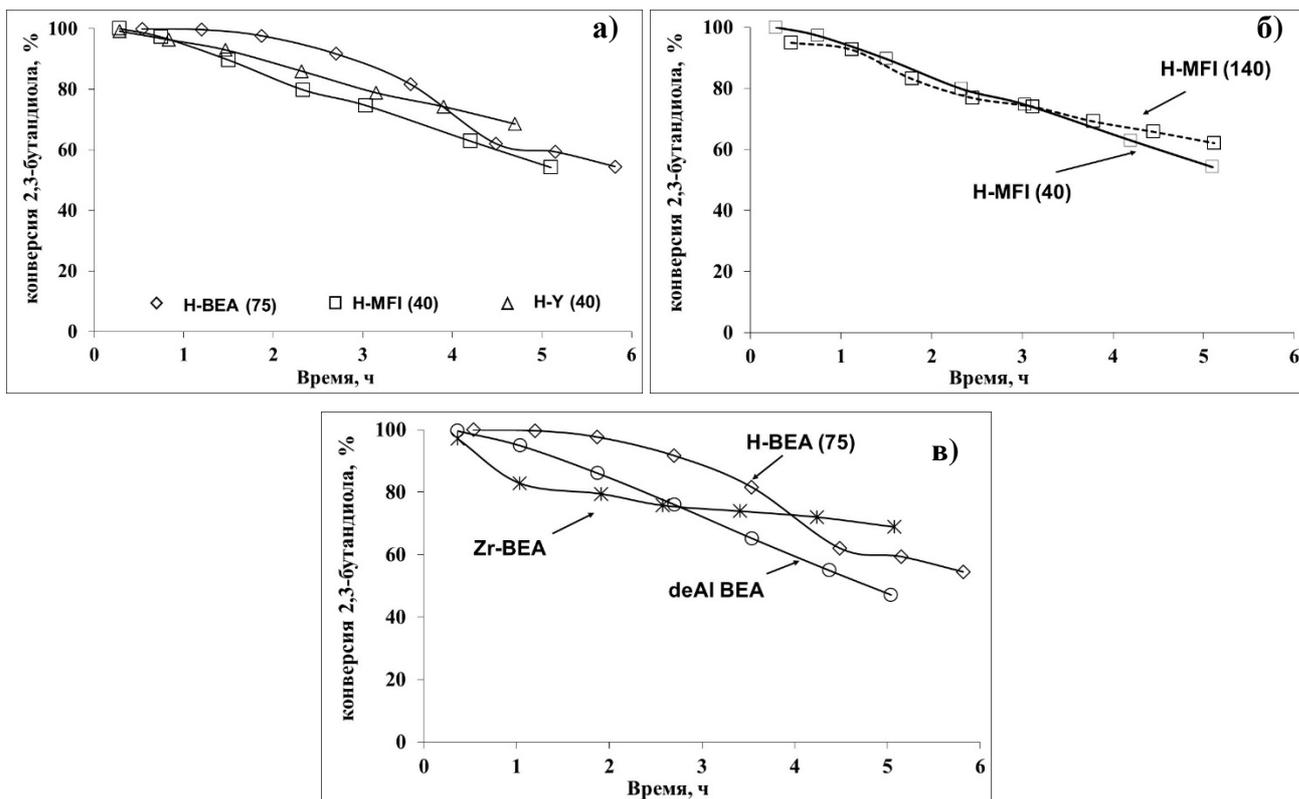
**Рисунок 51. Кривые ТПД NH<sub>3</sub> (а); ИК спектры адсорбированного CO цеолитных образцов (б)**

Как видно из рисунка, кривые ТПД аммиака для всех цеолитных образцов имеют одинаковый профиль, который характеризуется двумя пиками в области температур 150-200°C и 330-450°C. Первый пик связывают с физисорбцией аммиака, а также с образованием групп NH<sub>4</sub><sup>+</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>, n>=1 [17]. Данный пик также можно соотнести с десорбцией аммиака со слабых кислотных центров, однако известно, что температура его максимума, а также его площадь сильно зависят от условий отдувки аммиака перед проведением эксперимента. Высокотемпературный пик в области 350-400°C отвечает десорбции аммиака с сильных кислотных центров и с центров средней силы. Сравнение результатов, полученных для образцов

H-MFI(40) и H-MFI(140) показывает, что снижение соотношения Si/Al с 140 до 40 приводит к более чем двукратному возрастанию количества кислотных центров. Для deAl BEA общее количество кислотных центров в 5 раз меньше, чем у исходного цеолита (Таблица 16), что связано с высокой степенью dealюминирования этого образца.

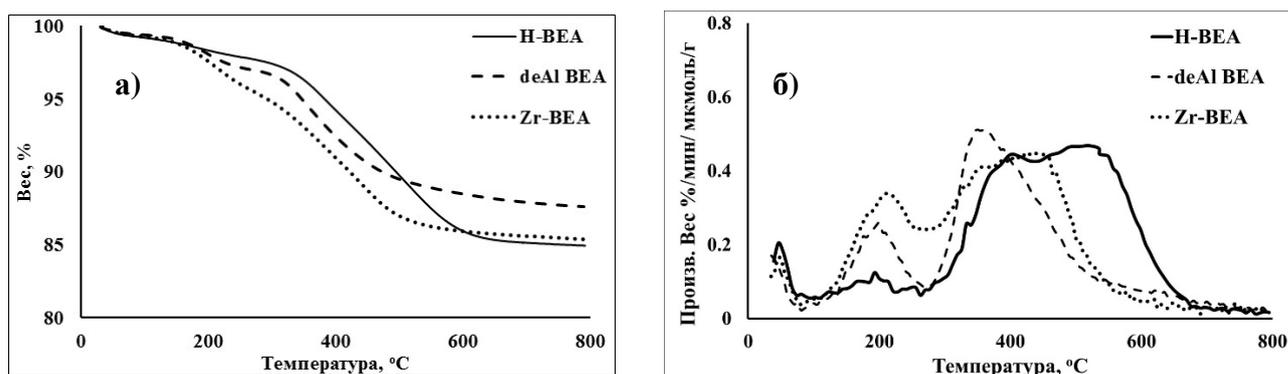
Для определения типа кислотных центров катализаторов на основе цеолита BEA использовали метод ИК-спектроскопии адсорбированного CO (Рисунок 51б). На ИК-спектре исходного цеолита H-BEA наблюдаются три характерные полосы – 2174, 2156 и 2138 см<sup>-1</sup>. Полоса 2174 см<sup>-1</sup> отвечает колебаниям CO, адсорбированного на брэнстедовских кислотных центрах, полосы 2156 и 2138 см<sup>-1</sup> относят к CO, адсорбированному на поверхностных OH-группах и физисорбированному CO, соответственно [90, 197, 198]. Для образца deAl BEA данные полосы сохраняются, однако интенсивность полосы 2174 значительно снижается по сравнению с исходным цеолитом, что говорит о снижении количества центров Брэнстеда. Zr-содержащий образец помимо вышеперечисленных полос характеризуется появлением полосы 2190 см<sup>-1</sup>, соответствующей молекулам CO, адсорбированным на льюисовских кислотных центрах. Эти результаты указывают на то, что образец Zr-BEA характеризуется большим содержанием центров Льюиса и незначительным вкладом центров Брэнстеда.

На Рисунке 52 представлены временные зависимости конверсии 2,3-бутандиола для цеолитов разных структурных типов (а), соотношением Si/Al (б) и разным типом кислотных центров (в). Главной особенностью всех цеолитных катализаторов является их быстрая дезактивация. Для всех образцов характерно падение активности в течение первых 2-3 часов на 30-40%. Сравнивая цеолитные катализаторы разного типа, можно отметить, что широкопористые цеолиты – H-FAU(40) и H-BEA(75) – имеют более высокую стабильность во времени по сравнению с образцом H-MFI (40), имеющим средний размер пор (Таблица 16). Наибольшую активность показал образец H-BEA(75), однако уже после 2 часов работы наблюдалось падение конверсии диола на 20%. Следует отметить, что соотношение Si/Al и общая кислотность не оказывали заметного влияния на каталитическую активность: образцы: H-MFI(40) и H-MFI (140) показали одинаковую активность и стабильность в выбранных условиях (Рисунок 52б). Однако значительное снижение общего числа кислотных центров в случае dealюминированного цеолита BEA (deAl BEA) приводило к более быстрой дезактивации катализатора и некоторому снижению начальной активности (Рисунок 52в). Введение льюисовских центров (Zr-BEA) способствовало увеличению устойчивости образца к дезактивации.



**Рисунок 52. Конверсия 2,3-бутандиола на цеолитных катализаторах (250°C, массовая скорость подачи 2,3-бутандиола = 10 ч<sup>-1</sup>)**

В литературе дезактивацию цеолитов в исследуемом процессе связывают с блокировкой пор продуктами уплотнения, которые прочно адсорбируются на поверхности материалов [16]. На Рисунке 53 представлены кривые термогравиметрии и результаты дифференциального термического анализа (ДТА) для некоторых дезактивированных цеолитных катализаторов.



**Рисунок 53. ТГ (а) и ДТА (б) цеолитных катализаторов после реакции дегидратации 2,3-бутандиола (отдувка катализатора – 250°C, 25 мл/мин N<sub>2</sub>, 30 мин.)**

Термогравиметрический анализ катализаторов после реакции показал, что на цеолитах накапливается до 15 мас. % кокса. Можно отметить, что общая потеря массы после отжига на всех представленных системах одинаковая, однако тип продуктов уплотнения различен. В случае

Н-ВЕА кокс выгорает при температуре 380-540°C, в то время как в случае Zr-ВЕА температура выгорания кокса значительно ниже (380-440°C). Это, по-видимому, объясняет более высокую устойчивость к дезактивации данного катализатора.

#### 4.5.2. Оксиды

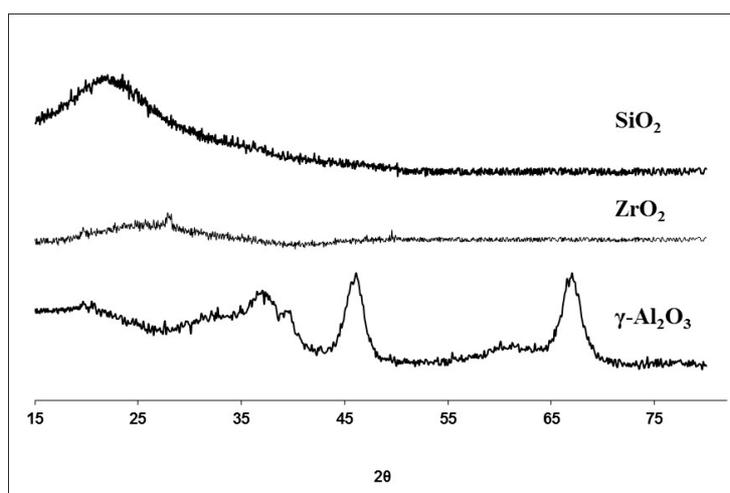
В качестве оксидных систем были выбраны оксиды алюминия, циркония и кремния. Оксид алюминия был предоставлен компанией UOP ( $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), оксид кремния  $\text{SiO}_2$  - компанией Cariat, Fuji Silysia Chemical Ltd, а оксид циркония  $\text{ZrO}_2$  был получен из свежесозданного гидроксида Zr прокаливанием в токе сухого воздуха при 400°C. Характеристики оксидных катализаторов приведены в Таблице 17.

**Таблица 17.** Характеристики цеолитных катализаторов

Образец	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	V пор, см <sup>3</sup> /г	$a_0^*$ , мкмоль/г
$\text{Al}_2\text{O}_3$	226	0,5	189
$\text{SiO}_2$	310	1,0	48
$\text{ZrO}_2$	83	0,2	121

\* - Количество адсорбированного  $\text{NH}_3$

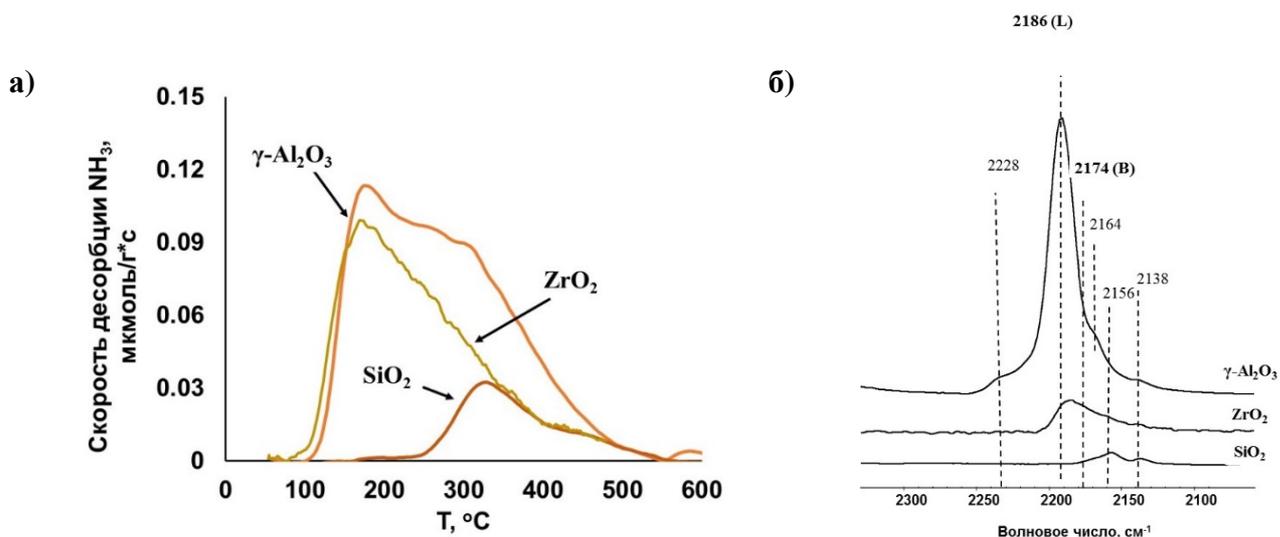
Согласно данным РФА (Рисунок 54) образцы  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{SiO}_2$  представляют собой аморфные системы, тогда как для  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  было подтверждено наличие кристаллической фазы гамма-оксида алюминия [199].



**Рисунок 54.** РФА оксидных катализаторов

Кислотно-основные свойства оксидных систем исследовали методами ТПД аммиака и ИК-спектроскопией адсорбированного СО (Рисунок 55). Для всех оксидных систем вид кривых

десорбции аммиака характеризуется размытым профилем, что говорит о менее однородном распределении центров по силе по сравнению с цеолитными образцами.

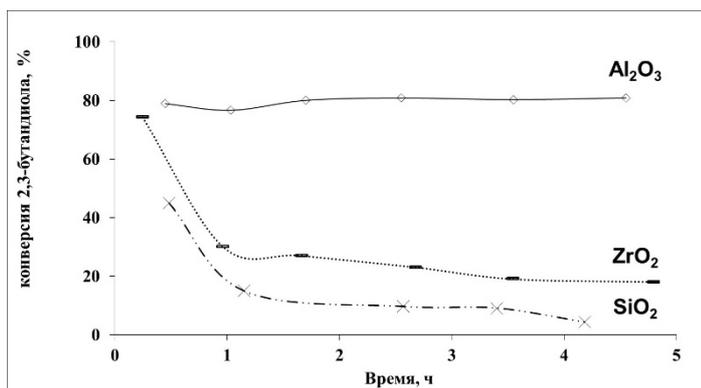


**Рисунок 55. Кривые ТПД  $\text{NH}_3$  (а); ИК спектры адсорбированного  $\text{CO}$  оксидных систем (б)**

Гамма оксид алюминия обладает ярко выраженной льюисовской кислотностью, что хорошо согласуется с литературой [90]. В ходе адсорбции  $\text{CO}$  на этом образце наблюдалось смещение полосы  $2195 \text{ см}^{-1}$  в низкочастотную область до  $2186 \text{ см}^{-1}$ . Авторы [90] связывают это либо с диполь-дипольными взаимодействиями (мало вероятными в случае  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), либо с неоднородностью активных центров, когда  $\text{CO}$  вначале адсорбируется на более сильных центрах ( $2195 \text{ см}^{-1}$ ), а затем на более слабых ( $2186 \text{ см}^{-1}$ ). Помимо полосы  $2195\text{-}2186 \text{ см}^{-1}$ , для  $\text{Al}_2\text{O}_3$  наблюдается полоса  $2168 \text{ см}^{-1}$  и плечо в области  $2145 \text{ см}^{-1}$ . Полоса  $2168 \text{ см}^{-1}$  относится к колебаниям  $\text{CO}$  на некислотных гидроксильных группах оксида, а плечо  $2145 \text{ см}^{-1}$  связывают с физисорбированным  $\text{CO}$ . Кроме того, для  $\text{Al}_2\text{O}_3$  достаточно явно видна полоса  $2228 \text{ см}^{-1}$  (как и в случае системы  $\text{Zr-BEA}$ ). Ее можно увидеть и для систем с бренstedовской кислотностью, но с гораздо меньшей интенсивностью. Согласно [90] эта полоса отвечает колебаниям  $\text{CO}$  на сильных центрах Льюиса, которые образовались из бренstedовских в ходе дегидратации (все образцы вакуумировали при  $450^\circ\text{C}$ ). Оксид циркония характеризуется небольшим количеством центров Льюиса. Для данного образца также наблюдалось полоса адсорбции  $\text{CO}$  в области  $2186 \text{ см}^{-1}$ . Для оксида кремния наблюдались полосы  $2138$  и  $2156 \text{ см}^{-1}$ , которые относят к  $\text{CO}$ , адсорбированному на поверхностных  $\text{OH}$ -группах и физисорбированному  $\text{CO}$ . Полосы  $2174$ , отвечающей адсорбции  $\text{CO}$  на центрах Бренстеда не наблюдалось.

Таким образом, можно сказать, что оксид  $\text{Al}_2\text{O}_3$  характеризуется большим количеством центров Льюиса различной силы. Оксид циркония схож по своим свойствам с  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , однако содержит значительно меньше кислотных центров. Оксид кремния был взят в качестве образца

сравнения, как образец с крайне малым содержанием кислотных центров. Результаты по каталитической активности оксидных катализаторов приведены на Рисунке 56.



**Рисунок 56. Конверсия 2,3-бутандиола на оксидных катализаторах (250°C, массовая скорость подачи 2,3-бутандиола = 10 ч<sup>-1</sup>)**

Образцы ZrO<sub>2</sub> и SiO<sub>2</sub> показывают невысокую активность в выбранных условиях, кроме того для этих катализаторов была характерна быстрая дезактивация. Для оксида кремния низкая активность связана с низким количеством активных центров. Наиболее активным и стабильным в исследуемом процессе является кристаллический оксид алюминия. По всей видимости, увеличение количества кислотных центров Льюиса для оксидных катализаторов способствует увеличению стабильности каталитической активности в исследуемом процессе.

#### 4.5.3. Сравнение активности и селективности кислотных катализаторов

Сравнение активности и селективности предложенных в работе Al- и Zr-фосфатных катализаторов с известными в литературе Al- и Zr-содержащими оксидными и цеолитными каталитическими системами конверсии 2,3-бутандиола, протестированными в одинаковых условиях, приведено в Таблице 18. Сравнение активности проведено по начальным скоростям превращения 2,3-бутандиола при 250°C. Селективность превращения рассмотрена при конверсиях 2,3-бутандиола 10-12%.

Как видно из таблицы, фосфаты являются более активными катализаторами, чем цеолиты и оксиды. Этот результат наблюдается как для Al-содержащих, так и для Zr-содержащих систем. В случае цеолитных катализаторов основным продуктом дегидратации является МЭК, как и случае фосфатов.

Отличительной чертой этих систем было образование значительного количества тяжелых диоксоланов. Наибольшая селективность по тяжелым продуктам конденсации наблюдалась на Zr-BEA и составляла около 36%.

**Таблица 18.** Сравнение каталитических свойств AlP и ZrP(0,5)-е-400 с оксидными и цеолитными катализаторами при 250°C

	H-BEA (75)	deAl BEA	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	AlP	Zr-BEA	ZrO <sub>2</sub>	ZrP(0,5)-е-400
<b>Начальная скорость 10<sup>-4</sup>* моль/г*с (250°C)</b>	<b>1,3</b>	<b>1,2</b>	<b>1,2</b>	<b>1,7</b>	<b>1,3</b>	<b>0,2</b>	<b>2,2</b>
<b>конверсия 2,3-бутандиола, %</b>	<b>12,0</b>	<b>10,6</b>	<b>11,0</b>	<b>12,1</b>	<b>11,2</b>	<b>10,1</b>	<b>11,8</b>
<b>селективность продуктов, мас. %</b>							
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 <sub>8</sub>	21,0	13,4	5,5	8,3	36,1	15,8	10,8

Можно предположить, что такое распределение продуктов на цеолитах связано с особенностями структуры этих материалов. Из-за наличия упорядоченной системы каналов возможно накопление первичных продуктов дегидратации – изобутанала и МЭК - в порах материала, и последующее взаимодействие с бутандиолом. Образование большого количества тяжелых продуктов, по-видимому, объясняет и низкую устойчивость цеолитных катализаторов к дезактивации (Рисунок 53).

Оксидные материалы - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> - отмечены в литературе, как селективные катализаторы получения бутадиена-1,3 в процессе дегидратации 2,3-бутандиола [71, 93], однако проведенное нами исследование не подтвердило этих данных. Как и в случае фосфатных и цеолитных катализаторов, основным продуктом дегидратации на оксидах был МЭК.

\*\*\*

Таким образом, сравнение каталитических свойств фосфатов с цеолитными и оксидными катализаторами показало, что фосфатные катализаторы являются более активными и селективными по сравнению с известными катализаторами дегидратации 2,3-бутандиола. Кроме того, для них характерна более стабильная работа во времени и высокая устойчивость к дезактивации.

## 5. 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 2х 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 на последующей обработке этанолом и позволяющая получить фосфаты металлов с развитой поверхностью (до 300 м<sup>2</sup>/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<sup>-1</sup>; 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.

## 6. Список сокращений

**2,3-БД** – 2,3-бутандиол;

**ГМФ** - 5-гидрокси-метил-2-фуральдегид;

**ББФ** –бутан-бутиленовая фракция;

**ГМФ** – гидроксиметилфурфураль;

**ДТА** – дифференциальный термический анализ;

**МЭК** – метилэтилкетон;

**ПНГ** – попутный нефтяной газ;

**ППЭ** – поверхность потенциальной энергии;

**ПЭМ** - просвечивающая электронная микроскопия;

**РФА** – рентгенофазовый анализ;

**СЭМ** – сканирующая электронная микроскопия;

**ТБС** - третбутиловый спирт;

**ТБГП** – третбутилгидропероксид;

**ТГ** – термогравиметрия;

**ТГФ** – тетрагидрофуран;

**ТПД NH<sub>3</sub>** – термопрограммируемая десорбция аммиака;

**ЦГФУ** - центральная газофракционирующая установка;

**ШФЛУ** - широкая фракция легких углеводородов;

**ЭБГП** – этилбензолгидропероксид.

## 7. Список литературы

1. Van Haveren, J. Bulk chemicals from biomass / J. van Haveren, E. L. Scott, J. Sanders // *Biofuels Bioprod. Biorefin.* – 2008. – V. 2. – P. 41–57.
2. Luik, H. Transformations of biomass internal oxygen at varied pyrolysis conditions / H. Luik, I. Johannes, V. Palu, L. Luik, K. Kruusement // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* – 2007. – V. 79. – P. 121–127.
3. Lanzafame, P. Catalysis for biomass and CO<sub>2</sub> use through solar energy: opening new scenarios for a sustainable and low-carbon chemical production / P. Lanzafame, G. Centi, S. Perathoner // *Chem. Soc. Rev.* – 2014. – V. 43. – P. 7562-7580.
4. Köpke, M. 2,3-Butanediol Production by Acetogenic Bacteria, an Alternative Route to Chemical Synthesis, Using Industrial Waste Gas / M. Köpke, C. Mihalcea, F. Liew, B. Al-Sinawi. S. D. Simpson, J. H. Tizard, M. S. Ali, J. J. Conolly // *Appl. Environ. Microbiol.* – 2011. – V. 77(15). – P. 5467–5475.
5. Voloch, M. *Comprehensive Biotechnology, Vol. 45. 2,3-butanediol* / M. Voloch, N. B. Jansen, M. R. Ladisch, G. T. Tsao, R. Narayan, V. W. Rodwell. - // Oxford: Pergamon Press, 1985. - P. 933-947.
6. Huang, C.-F. Method of 2,3-butanediol production from glycerol and acid-pretreated rice straw hydrolysate by newly isolated strains: Pre-evaluation as an integrated biorefinery process / C.-F. Huang, Y.-F. Jiang, G.-L. Guo, W.-S. Hwang // *Bioresour. Technol.* – 2013. – V. 135. – P. 446–453.
7. Zhenhua, L. Development and Commercial Application of Methyl-ethyl-ketone Production Technology / L. Zhenhua, H. Wenzhou, M. Hao // *Chinese J. Chem. Eng.* – 2006. – V. 14(5). - P. 676-684.
8. Slaugh, L.H. Methyl ethyl ketone process / L.H. Slaugh, G.W. Schoenthal, J.D. Richardson // Patent US 4453015. - 1984.
9. Black, J.R. Process for producing phenol and methyl ethyl ketone / J.R. Black, J. Yang, J.L. Buechele // Patent US 7282613 B2. -2007.
10. Aldoshin, S.M. Methyl etyl ketone producing method / S.M. Aldoshin, P. E. Matkovsky, L.N. Russiyan, V. N. Troitsky, V. N. Parmon, Z. P. Pai // Patent 2007/055608 A2 WO. - 2007.
11. Frolich, P. K. Butadiene / P. K. Frolich, C. E. Morrell // *Chem. Eng. News.* -1943. – V. 21(14). – P. 1138-1145.

12. Morrow, N. L. The Industrial Production and Use of 1,3-Butadiene / N. L. Morrow // *Environ. Health Perspect.* – 1990. – V. 86. – P. 7-8.
13. White, Wm. C. Butadiene production process overview / Wm. C. White // *Chem.-Biol. Interact.* – 2007. – V. 166. – P. 10–14.
14. Arakawa, M. Process for producing 1,3-butadiene / M. Arakawa, H. Yoshioka, K. Nakazawa // *Patent US 4504692.* -1985.
15. Torok, B. Transformation of diols in the presence of heteropoly acids under homogeneous and heterogeneous conditions / B. Torok, I. Bucsi, T. Beregszaszi, I. Kapocsi, A. Molnar // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 1996. - V. 107. – P. 305-311.
16. Lee, J. The Conversion of 2,3-Butanediol to Methyl Ethyl Ketone over Zeolites / J. Lee, J. B. Grutzner, W. E. Walters, W. N. Delgass // *Stud. Surf. Sci. Catal.* – 2000. – V. 130. – P. 2603-2608.
17. Molnar, A. Pinacol Rearrangement on Zeolites / A. Molnar, I. Bucsi, M. Bartok // *Stud. Surf. Sci. Catal.* – 1988. – V. 41. – P. 203-210.
18. Sato, S. Selective dehydration of diols to allylic alcohols catalyzed by ceria / S. Sato, R. Takahashi, T. Sodesawa, N. Honda, H. Shimizu // *Catal. Commun.* – 2003. – V. 4. – P. 77–81.
19. Sato, S. Selective Dehydration of Alkanediols into Unsaturated Alcohols over Rare Earth Oxide Catalysts / S. Sato, F. Sato, H. Gotoh, Y. Yamada // *ACS Catal.* – 2013. – V. 3. – P. 721–734.
20. Clearfield, D. Zirconium and titanium Phosphates as Catalysts: a review / A. Clearfield, D. S. Thakur // *Appl. Catal.* – 1986. – V. 26. – P. 1-26.
21. Weingarten, R. Conversion of glucose into levulinic acid with solid metal(IV) phosphate catalysts / R. Weingarten, Y.T. Kim, G. A. Tompsett, A. Fernandez, K.S. Han, E. W. Hagaman, Wm. C. Conner Jr., J. A. Dumesic, G. W. Huber // *J. Catal.* – 2013. – V. 304. – P. 123–134.
22. Gan H. Gas phase dehydration of glycerol to acrolein catalyzed by zirconium phosphate / H. Gan, X. Zhao, B. Song, L. Guo, R. Zhang, C. Chen, J. Chen, W. Zhu, Z. Hou // *Chinese J. Catal.* – 2014. – V. 35. – P. 1148–1156.
23. Demirbas, A. *Biofuels, Chapter 2 Biomass Feedstocks* / A. Demirbas. – London: Springer, 2009. – P. 45-85.
24. Huber, G.W. Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering / G. W. Huber, S. I., A. Corma // *Chem. Rev.* – 2006. – V. 106. – P. 4044-4098.
25. Taarning, E. Zeolite-catalyzed biomass conversion to fuels and chemicals / E. Taarning, C. M. Osmundsen, X. Yang, B. Voss, S. I. Andersen, C. H. Christensen // *Energy Environ. Sci.* -2011. – V. 4. – P. 793-804.

26. Perego, C. Biomass to fuels: The role of zeolite and mesoporous materials / C. Perego, A. Bosetti // *Microporous and Mesoporous Mater.* – 2011. – V. 144. – P. 28–39.
27. Yu, E. K.C. Biomass conversion to butanediol by simultaneous saccharification and fermentation / E. K. C. Yu, J. N. Saddler // *Trends in Biotechnol.* -1985. – V. 3(4). – P. 100-104.
28. Huang, C.-F. Method of 2,3-butanediol production from glycerol and acid-pretreated rice straw hydrolysate by newly isolated strains: Pre-evaluation as an integrated biorefinery process / C.-F. Huang, Y.-F. Jiang, G.-L. Guo, W.-S. Hwang // *Bioresource Technol.* – 2013. – V. 135. – P. 446–453.
29. Zhang, W. Efficient dehydration of bio-based 2,3-butanediol to butanone over boric acid modified HZSM-5 zeolites / W. Zhang, D. Yu, X. Jia, H. Huang // *Green Chem.* – 2012. – V. 14. – P. 3441-3450.
30. Ji, X.-J. Microbial 2,3-butanediol production: A state-of-the-art review / X.-J. Ji, H. Huang, P.-K. Ouyang // *Biotechnol. Adv.* – 2011. – V. 29. – P. 351–364.
31. Celińska, E. Biotechnological production of 2,3-butanediol—Current state and prospects / E. Celińska, W. Grajek // *Biotechnol. Adv.* – 2009. – V. 27. – P. 715–725.
32. Ge, L. A New Method for Industrial Production of 2,3-Butanediol / L. Ge, X. Wu, J. Chen, J. Wu // *J. Biomater. Nanobiotechnol.* – 2011. – V. 2. – P. 335-336.
33. Gräffe, H. Butanediols, Butenediol, and Butynediol in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry / H. Gräffe, W. Körnig, H.-M. Weitz, W. Reiß, G. Steffan, H. Diehl, H. Bosche, K. Schneider, H. Kieczka. – Weinheim: Wiley-VCH, 2000. – 180 P.
34. Busch, D.H. Process for selective oxidation of olefins to epoxides / D.H. Busch, B. Subramaniam, H. Lee, T. Shi // *Patent US 7,649,101.* - 2010.
35. Qi, B. Catalytic epoxidation of alkenes with 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> over Mn<sup>2+</sup>-exchanged zeolites / B. Qi, X.-H. Lu, D. Zhou, Q.-H., Xia Z.-R. Tang, S.-Y. Fang, T. Pang, Y.-L. Dong // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2010. -V. 322. - P. 73–79.
36. Lin, K. Alkene epoxidation by homogeneous and heterogenised manganese(II) catalysts with hydrogen peroxide / K. Lin, P. P. Pescarmona, K Houthoofd., D. Liang, G. Van Tendeloo, P.A. Jacobs // *J. Catal.* – 2009. - V. 263. - P. 75–82.
37. Nijhuis, T. A. The Production of Propene Oxide: Catalytic Processes and Recent Developments / T. A. Nijhuis, M. Makkee, J. A. Moulijn, B. M. Weckhuysen // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2006. - V. 45. - P. 3447-3459.
38. Jiang , J. Aqueous phase epoxidation of 1-butene catalyzed by suspension of Au/TiO<sub>2</sub> +TS-1 / J. Jiang, H. H. Kung, M. C. Kung, J. Ma // *Gold Bull.* – 2009. - V. 42(4). - P. 280-287.

39. Kamata, K. Efficient epoxidation of olefins with >99% selectivity and use of hydrogen peroxide / K. Kamata, K. Yonehara, Y. Sumida, K. Yamaguchi, S. Hikichi, N. Mizuno // *Science*. – 2003. - V. 300. – P. 964-966.
40. Lia, Y. Effects of support modification on Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for ethylene oxide hydration / Y. Lia, S. Yana, W. Yang, Z. Xie, Q. Chen, B. Yue, H. He // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2005. - V. 226. - P. 285–290.
41. Платэ, Н.А. Основы Химии и Технологии Мономеров / Н.А Платэ, Е.В. Сливинский //, Москва: Наука, 2002. – 696 С.
42. White, D.F. Hydroformylation process for production of 4-hydroxybutyraldehyde / D.F. White, W.P. Shum, D.J. Cole-Hamilton // Patent US 7612241. - 2009.
43. Budge, J.R. Hydrogenation of maleic anhydride to tetrahydrofuran / J. R. Budge, S. E. Pedersen // Patent US 4810807 A. - 1989.
44. Sutton, D.M. Process for the simultaneous production of maleic anhydride and its hydrogenated derivative / D. M. Sutton, A. G. Hiles, A. F. Backes // Patent US 6620949. - 2003.
45. Magee, R.J. The Microbial Production of 2,3-Butanediol / R. J . Magee, N. Kosaric // *Adv Appl Microbiol.*, – 1987. - V. 32. - P. 89-161.
46. Syu, M.J. Biological production of 2,3-butanediol / M.J Syu // *Appl Microbiol Biotechnol.* – 2001. – V. 55(1). – P. 10-8.
47. Nielsen, D.R. Metabolic engineering of acetoin and meso-2,3-butanediol biosynthesis in E.coli / D.R. Nielsen, S.-H. Yoon, C. J. Yuan, K. L. J. Prather // *Biotechnol. J.* – 2010. – V. 5. – P. 274–284.
48. Fisher, H.L. Synthetic rubber: A Survey of Its Past, Present, and Future / H.L. Fisher // *Chem. Eng. News.* – 1943. - V. 21(10). – P. 741-750.
49. Johann, T. Preparation of butadiene / T. Johann, G.-P. Schindler, A. Brodhagen, S. Crone, R. Benfer, T. Hill, M. Duda // Patent US 7,482,500. - 2009.
50. Newman, F. C. Process for Butadiene Manufacture by Catalytic Oxydehydrogenation of Butenes/ F.C. Newman // *Industrial and Engineering Chemistry* 1970. - V. 62(5). -P. 42-47.
51. Schindler, G.-P. Method for the production of butadiene from n-butane / G.-P. Schindler, C. Wasdorff, K. Harth, H. Hibst // Patent US 7,034,195 B2. - 2006.
52. Weissermel, K. Industrial organic chemistry / K. Weissermel, H.-J. Arpe //, Weinheim: Wiley-VCH, 2003. – 463 P.
53. Takenaka, S. Oxydehydrogenation process / S. Takenaka, A. Iwamoto // Patent US 3,764,632. - 1973.

54. Daniel, C. Oxydehydrogenation process / C. Daniel // Patent US 4,410,728. - 1983.
55. Лебедев, С.В..Способ получения дивинила / С.В. Лебедев // Патент СССР 24,39. - 1931.
56. Corson, B.B. Butadiene from Ethyl Alcohol. Catalysis in the One-and Two-Stop Processes / B.B. Corson, H.E. Jones, C.E. Welling, J.A. Hinsbley, E.E. Stahly // Ind. Eng. Chem. – 1950. - V. 42(2). - P. 359-373.
57. Stahly, E.E Butadiene from Ethanol / E.E. Stahly, Jones H. E., Corson B. B. // Ind. Eng. Chem. – 1948. - V. 40(12). - P. 2301-2303.
58. Corson, B. B. Butadiene from Ethyl Alcohol / B.B. Corson, E.E. Stahly, H. E. Jones, H.D. Bishop // Ind. Eng. Chem. – 1949. - V. 41(5). - P. 1012-1017.
59. Kampmeyer, P.M. Butadiene from Ethyl Alcohol: Improved Production Processes / P.M. Kampmeyer, E.E. Stahly // Ind. Eng. Chem. – 1949. - V. 41(3). - P. 550-555.
60. Jones, H.E. Butadiene from Ethanol. Reaction Mechanism / H.E. Jones, E.E. Stahly, B.B. Corson // J. Am. Chem. Soc. – 1949. - V. 71 (5). - P. 1822–1828.
61. Ipatieff, V.N. Production of butadiene / V.N. Ipatieff // Patent US 2,374,433. - 1945.
62. Разумовский, В.В. Способ получения дивинила / В.В. Разумовский, В.А. Покровский // Патент СССР 68428. - 1947.
63. Остромысленский, И.И. Синтез дивинила / И.И. Остромысленский // ЖРФХО. - 1915. – Т. 47. - С. 1472-1536.
64. Остромысленский, И.И. Каучук и его аналоги / И.И. Остромысленский // Москва: тип.Русского товарищ. 1913. – 424 С.
65. Shlechter, N. Pyrolysis of 2,3-Butylene Glycol Diacetate to Butadiene / N. Shlechter, D.F. Othmer, R. Brand // Ind. Eng. Chem. – 1945. - V. 37(9). - P. 905-908.
66. Morrell, S.A. Conversion of 2,3-Butylene Glycol to 1,3-Butadiene by Pyrolysis of Diacetate / S.A. Morrell, H.H. Geller, E.C. Lathrop // Ind. Eng. Chem. – 1945. - V. 37(9). - P. 877-884.
67. Office of Air Quality Planning and Standards U.S. Environmental Protection Agency Research Triangle Park EPA-454/R-93-046 - 1994 Locating and estimating air emissions from sources of methyl ethyl ketone. - North Carolina, 1994. -154 P.
68. Lambert, S. On the structure-sensitivity of 2-butanol dehydrogenation over Cu/SiO<sub>2</sub> cogelled xerogel catalysts / S. Lambert, C. Cellier, F. Ferauche, E.M. Gaigneaux, B. Heinrichs //Catal. Commun. – 2007. – V. 8. – P. 2032–2036.
69. Keuler, J.N. The dehydrogenation of 2-butanol over copper-based catalysts: optimising catalyst composition and determining kinetic parameters / J.N. Keuler, L. Lorenzen, S. Miachon // Appl. Catal. A: Gen. – 2001. – V. 218(1-2). – P. 171–180.

70. Bai, G. Influence of Acid–Base Properties of the Support on Copper-Based Catalysts for Catalytic Dehydrogenation of 2-Butanol / G. Bai, Y. Wang, F. Li, Z. Zhao, G. Chen, N. Li, X. Han // *Catal. Lett.* – 2013. – V. 143. – P. 101–107.
71. Duan, H. Efficient production of 1,3-butadiene in the catalytic dehydration of 2,3-butanediol / H. Duan, Y. Yamada, S. Sato // *Appl. Catal. A: Gen.* – 2015 – V. 491. – P. 163–169.
72. Igarashi, A. Dehydration of 1,4-butanediol over lanthanide oxides / A. Igarashi, S. Sato, R. Takahashi, T. Sodesawa, M. Kobune // *Catal. Commun.* -2007. –V. 8. – P. 807–810.
73. Sato, S. Dehydration of 1,4-butanediol into 3-buten-1-ol catalyzed by ceria / S. Sato, R. Takahashi, T. Sodesawa, N. Yamamoto // *Catal. Commun.* -2004. – V. 5. – P. 397–400.
74. Makshina, E. V. Review of old chemistry and new catalytic advances in the on-purpose synthesis of butadiene / E. V. Makshina, M. Dusselier, W. Janssens, J. Degreve, P. A. Jacobs, B. F. Sels // *Chem. Soc. Rev.* – 2014. – V. 43. – P. 7917-7953.
75. Chen, S.-Y. Pinacol-type rearrangement catalyzed by Zr-incorporated SBA-15 / S.-Y. Chen, J.-F. Lee, S. Cheng // *J.Catal.* - 2010. – V. 270. – P. 196–205.
76. Shamshuddin, S.Z. Pinacol-Pinacolone rearrangement over solids supported metal ion catalysts / S.Z.M. Shamshuddin, G. Kuriakose, N. Nagaraju // *IJCT.* – 2005. – V. 12(4). – P. 447-454.
77. Igarashi, A. Dehydration of butanediols over CeO<sub>2</sub> catalysts with different particle sizes / A. Igarashi, N. Ichikawa, S. Sato, R. Takahashi, T. Sodesawa // *Appl. Catal. A: Gen.* – 2006. – V. 300. – P. 50–57.
78. Sato, S. Dehydration of diols catalyzed by CeO<sub>2</sub> / S. Sato, R. Takahashi, T. S., N. Honda // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2004. – V. 221. – P. 177–183.
79. Ichikawa, N. PIO study on 1,3-butanediol dehydration over CeO<sub>2</sub> (111) surface / N. Ichikawa, S. Sato, R. Takahashi, T. Sodesawa // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2005. – V. 231. – P. 181–189.
80. Duan, H. Selective dehydration of 2,3-butanediol to 3-buten-2-ol over ZrO<sub>2</sub> modified with CaO / H. Duan, Y. Yamada, S. Sato // *Appl. Catal. A: Gen.* – 2014. – V. 487. – P. 226–233.
81. Sato, F. Acid–base concerted mechanism in the dehydration of 1,4-butanediol over bixbyite rare earth oxide catalysts / F. Sato, S. Sato, YasY.uhiro Yamada, M. Nakamura, A. Shiga // *Catal. Today.* – 2014. – V. 226. – P. 124–133.
82. Sato, S. Dehydration of 1,4-butanediol over rare earth oxides / S. Sato, R. Takahashi, M. Kobune, H. Inoue, Y. Izawa, H. Ohno, K. Takahashi // *Appl. Catal. A: Gen.* – 2009. – V. 356. – P. 64–71.
83. Hsu, B.-Y. Pinacol rearrangement over metal-substituted aluminophosphate molecular sieves / B.-Y. Hsu, S. Cheng // *Microporous Mesoporous Mater.* – 1988. – V. 21. – P. 505-515.

84. Emerson, R.R. Kinetics of Dehydration of Aqueous 2,3-Butanediol to Methyl Ethyl / R.R. Emerson, M.C. Flückinger, G.I. Tsao // *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* - 1982. -V. 21. - P. 473-477.
85. Vaidya, S.H. Reaction kinetics studies on catalytic dehydration of 1,4-butanediol using cation exchange resin / S.H. Vaidya, V.M. Bhandari, R.V. Chaudhari // *Appl. Catal. A: Gen.* - 2003. - V. 242. - P. 321-328.
86. Multer, A. Production of Methyl Ethyl Ketone from Biomass Using a Hybrid Biochemical/Catalytic Approach / A. Multer, N. McGraw, K. Hohn,, P. Vadlani // *Ind. Eng. Chem. Res.* - 2013. - V. 52. - P. 56-60.
87. Weisang, J.E. Method for the dehydration of diols / J. E. Weisang, G. Szabo, J. Maurin // *Patent US 3,957,900.* - 1976.
88. Trueba, M.  $\gamma$ -Alumina as a Support for Catalysts: A Review of Fundamental Aspects / M. Trueba, S. P. Trasatti // *Eur. J. Inorg. Chem.* - 2005. - V. 2005(17). - P. 3393-3403.
89. Macho, V. Gamma-alumina modified by acidification as an acidic catalyst for petrochemical processes / V. Macho, L. Jurecek, L. Komora, E. Jurecekova, E. Komorova // *Petrol. Coal.* - 2003. -V. 45(1-2). - P. 49-53.
90. Kondo, J.N. A comparative IR characterization of acidic sites on HY zeolite by pyridine and CO probes with silica-alumina and  $\gamma$ -alumina references / J. N. Kondo, R. Nishitani, E. Yoda, T. Yokoi, T. Tatsumia, K. Domen // *Phys. Chem. Chem. Phys.* - 2010. - V. 12. - P. 11576-11586.
91. Jia, J. Infrared Study of CO Adsorption and Oxidation over Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst at 150K / J. Jia, J.N. Kondo, K. Domen, K. Tamaru // *J. Phys. Chem. B.* - 2001. - V. 105. - P. 3017-3022.
92. Busca, G. The surface acidity of solid oxides and its characterization by IR spectroscopic methods. An attempt at systematization / G. Busca // *Phys. Chem. Chem. Phys.* - 1999. - V. 1 - P. 723-736.
93. Duan, H. Dehydration of 2,3-butanediol into 3-buten-2-ol catalyzed by ZrO<sub>2</sub> / H. Duan, D. Sun, Y. Yamada, S. Sato // *Catal. Commun.* - 2014. - V. 48. P. 1-4.
94. Sato, S. Catalytic reaction of 1,3-butanediol over rare earth oxides / S. Sato, R. Takahashi, T. Sodesawa, A. Igarashi, H. Inoue // *Appl. Catal. Catalysis A: Gen.* - 2007. - V. 328. - P. 109-116.
95. Kulprathipanja, S. Zeolites in Industrial Separation and Catalysis / S. Kulprathipanja. - 2 Edith. - Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010. - 618 P.
96. Baerlocher, Ch. Atlas of Zeolite Framework Types / Ch. Baerlocher, L.B. McCusker, D.H. Olson. - sixth revised edition. - Amsterdam: Elsevier, 2007. - 398 P.
97. Moliner, M. Direct Synthesis of Functional Zeolitic Materials / M. Moliner // *ISRN Mater. Sci.* - 2012. -V. 2012. - 24 P.

98. Davis, M.E. Zeolite and molecular sieve synthesis / M. E. Davis, R. F. Lobo // *Chem. Mater.* – 1992. – V. 4(4). – P. 756–768.
99. Vermeiren, W. Impact of zeolites on the petroleum and petrochemical industry / W. Vermeiren, J. P. Gilson // *Topics Catal.* – 2009. – V. 52(9). - P. 1131–1161.
100. Liu, Z. Thoughts on the future development of zeolitic catalysts from an industrial point of view / Z. Liu, Y. Wang, Z. Xie // *Chinese J. Catal.* – 2012. – V. 33. - P. 22–38.
101. Cundy, C.S. The hydrothermal synthesis of zeolites: history and development from the earliest days to the present time / C. S. Cundy, P. A. Cox // *Chem. Rev.* – 2003. – V. 103(3). - P. 663–701.
102. Corma, A. From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis / A. Corma // *Chem. Rev.* – 1997. – V. 97(6). - P. 2373–2419.
103. Barrer, R.M. Hydrothermal chemistry of the silicates—Part 9. Nitrogenous aluminosilicates / R. M. Barrer, P. J. Denny // *J. Chem. Soc.* – 1961. – P. 971–982.
104. Yang, G. Structure, Stability, and Lewis Acidity of Mono and Double Ti, Zr, and Sn Framework Substitutions in BEA Zeolites: A Periodic Density Functional Theory Study / G. Yang, E. A. Pidko, E. J. M. Hensen // *J. Phys. Chem. C.* – 2013. – V. 117. – P. 3976–3986.
105. Dzwigaj, S. Incorporation of Nb(V) into BEA zeolite investigated by XRD, NMR, IR, DR UV–vis, and XPS / S. Dzwigaj, Y Millot, C. Méthivier, M. Che // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2010. – V. 130. – P. 162–166.
106. Sushkevich, V.L. Synthesis of isoprene from formaldehyde and isobutene over phosphate catalysts / V.L. Sushkevich, V.V. Ordonsky, I.I. Ivanova // *Appl. Catal. A.* – 2012. – V. 441– 442. – P. 21– 29.
107. Maurin, J. Dehydration of diols using lithium phosphate catalyst / J. Maurin // *Patent US 3758612.* - 1973.
108. Димова, Л.М. Фосфаты металлов - ионообменники при очистке солей / Л.М. Димова, Г.И. Смирнов. - Иркутск: Изд-во Иркут. гос. ун-та, 2009. - 96 С.
109. Kamiya, Y. Zirconium phosphate with a high surface area as a water-tolerant solid acid / Y. Kamiya, S. Sakata, Y. Yoshinaga, R. Ohnishi, T. Okuhara // *Catal. Lett.* – 2004. - V. 94(1–2). – P. 45–47.
110. Segawa, K. Structure and surface chemistry of crystalline zirconium phosphate catalysts / K Segawa., S. Nakata, S. Asaoka // *Mater. Chem. Phys.* – 1987. - V. 17. - P. 181–200.
111. Clearfield, A. Zirconium and Titanium Phosphates as Catalysts: A Review / A. Clearfield, D.S. Thakur // *Appl. Catal. A.* - 1986. - V. 26. - P. 1–26.

112. La Ginestra, A. Acidic Properties of Ge, Ti, Zr and Sn Phosphates and Arsenates / A. La Ginestra, P. Patrono // *Mater. Chem. Phys.* – 1987. – V. 17. – P. 161-179.
113. Kiely, C.J. Characterisation of Variations in Vanadium Phosphate Catalyst Microstructure with Preparation Route / C. J. Kiely, A. Burrows, S. Sajip, G. J. Hutchings, M. T. Sananes, A. Tuel, J.-C. Volta // *J. Catal.* – 1996. – V. 162. – P. 31–47.
114. Hutchings, G.J. Reactivation of Boron Phosphate Catalysts for the Synthesis of Isoprene from 2-Methylbutanal Dehydration / G. J. Hutchings, I. D. Hudson, D. G. Timms // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* – 1994. – V. 23. - P. 2717-2718.
115. Sheffer, H.E. Aluminum Phosphate Catalyst / H. E. Sheffer, R. L Perry, R. J. Thimineur, B. T. Adams, J. L Simonian, R. A. Clendenning // *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.* – 1971. - V. 10(4). – P. 362-365.
116. Parida, K. Transition Metal Promoted Amorphous AlPO<sub>4</sub> Catalysts 1. Acid–Base and Textural Properties / K. Parida, T. Mishra // *J. Coll. Inter. Sci.* – 1996. – V. 179. – P. 233–240.
117. Pastore, H.O. Porous Aluminophosphates: From Molecular Sieves to Designed Acid Catalysts / H.O. Pastore, S. Coluccia, L. Marchese // *Annul. Rev. Mater. Res.* - 2005. – V. 35. – P. 351–95.
118. Sebtia, S. Phosphates: New Generation of Liquid-Phase Heterogeneous Catalysts in Organic Chemistry / S. Sebtia, M. Zahouily, H. B. Lazrek, J. A. Mayoral, D. J. Macquarri // *Curr. Org. Chem.* - 2008. – V. 12. – P. 203-232.
119. Okazaki, S. Acidic Properties and catalytic activities of niobic acid treated with phosphoric acid / S. Okazaki, A. Kurosaki // *Catal. Today.* – 1990. – V. 8. – P. 113-122.
120. Suna, Q. Dehydration of methanol to dimethyl ether over Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and NbOPO<sub>4</sub> catalysts: Microcalorimetric and FT-IR studies / Q. Suna, Y. Fu, H. Yang , A. Auroux , J. Shen // *J. / Mol. Catal. A: Chem.* – 2007. – V. 275. – P. 183–193.
121. Ding, D. Production of methyl levulinate from cellulose: selectivity and mechanism study / D. Ding, J. Xi, J. Wang, X. Liu, G. Lu, Y. Wang // *Green Chem.* – 2015. – V. 17. – P. 4037-4044.
122. Aguilar-Armenta, G. Application of Porous Phosphate Heterostructure Materials for Gas Separation / G. Aguilar-Armenta, M. E. Patino-Iglesias, J. Jimenez-Jimenez, E. Rodriguez-Castellon, A. Jimenez-Lopez // *Langmuir.* – 2006. – V. 22. – P. 1260-1267.
123. Hutchings G.J. Vanadium phosphate: a new look at the active components of catalysts for the oxidation of butane to maleic anhydride / G J. Hutchings // *J. Mater. Chem.* – 2004. – V. 14. – P. 3385-3395.

124. Alhumaimess, M. Highly crystalline vanadium phosphate catalysts synthesized using poly (acrylic acid-co-maleic acid) as a structure directing agent / M. Alhumaimess, Z. Lin, N. F. Dummer, S. H. Taylor, G. J. Hutchings, J. K. Bartley // *Catal. Sci. Technol.* – 2016. – V. 6. – P. 2910-2917.
125. Kmecl, P. Boron phosphate: Its synthesis, gradual crystallisation and characterisation of bulk properties / P. Kmecl, P. Bukovec // *Acta Chimica Slovenica.* – 1999. – V. 46(2). – P. 161-172.
126. Hutchings, G.J. Dehydration of 2-Methylbutanal and Methyl Isopropyl Ketone to Isoprene Using Boron and Aluminium Phosphate Catalysts / G. J. Hutchings, I. D. Hudson, D. Bethell, D. G. Timms // *J. Catal.* – 1999. – V. 188. – P. 291–299.
127. Tada, A. Phosphates and Hydrogeno-Phosphates as Materials for Catalysts and Humidity Sensors Phosphorus / A.Tada // *Res. Bull.* – 2004. - V. 15. - P. 100-109.
128. Benitez, J.J. Characterization of AlPO systems, precursors of the novel basic catalyst family ALPON / J.J. Benitez, M.A. Centeno, J.A. Odriozola // *Catal. Lett.* – 1995. – V. 34. – P. 379-388.
129. Li, X. Effect of the P/Al ration of Al-P-O on the catalytic activity of o- methylation of catechol with methanol / X. Li, W. Zhang, G. Liu, L. Jiang, X. Zhu, C. Pan, D. Jiang, A. Tang // *React. Kinet. Catal. Lett.* – 2003. - V. 79(2). – P. 365-371.
130. Benhamza H., Barboux P., Bouhaouss A. // *J. Mater. Chem.* 1991, Vol. 1, p. 681-684 Sol-gel synthesis of  $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$
131. Yamanaka, S. Formation region and structural model of  $\gamma$ -zirconium phosphate // S. Yamanaka, M. Tanaka // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1979. - V. 41. - P. 45-48.
132. Cejka, J. Introduction to Zeolite Molecular Sieves / J. Cejka, H. van Bekkum, A. Corma, F. Schueth. - Netherlands: Elsevier Science, 2007. – 1059 P.
133. Derouane, E.G. Zeolite Microporous Solids: Synthesis, Structure, and Reactivity / E.G. Derouane, F. Lemos, C. Naccache, F. R. Ribeiro. – Netherlands: Springer, 1992. – 642 P.
134. Vekatathri, N. Synthesis and Characterization of  $AlPO_4-n$  Molecular Sieves from hexamethyleneimine template / N. Vekatathri // *Indian J. Chem.* – 2002. – V.41a. - P. 2223-2230.
135. Keary, C. Boron Phosphates: Their Preparation and Characterization and the Existence of a High Surface Area, Mesoporous, Excess Boron Solid / C. Keary, J. B. Moffat // *J. Colloid Inter. Sci.* – 1992. – V. 154(I). - P. 8-16.
136. Aber, J. Phosphates of Group 11 Elements as Models of Acid-Base Catalysts / J. Aber, U. Ybalska // *Faraday Discuss. Chem. Soc.* – 1981. –V. 72. – P. 263-282
137. Gonchakova, N.N. Catalytic activity of boron phosphate catalysis in preparation of isoprene from 4,4-dimethyl-1,3-dioxane / N.N. Gonchakova, N.G. Ivanova, L. YeKitaev, L.A. Novikova, A.A. Kubasov, V.Z. Sharf, K. V. Topchiyeva // *Petrol. Chem. U.S.S.R.* – 1981. – V. 21(3). - P. 133-142.

138. Bagnasco, G. Determination of the surface acidity of layered metal phosphates by NH<sub>3</sub> temperature-programmed desorption / G. Bagnasco, P. Ciambelli, A. Ginestra, M. Turco // *Thermochim. Acta.* – 1990. - V. 162. - P. 91-97.
139. Finck, N. Temperature effects on the surface acidity properties of zirconium diphosphate / N. Finck, R. Drot, F. Mercier-Bion, E. Simoni, H. Catalette // *J. Colloid Interface Sci.* – 2007. - V. 312. - P. 230-236.
140. Turco, M. TPD study of NH<sub>3</sub> adsorbed by different phases of zirconium phosphate / M. Turco, P. Ciambelli, G. Bagnasco, A. Ginestra, P. Galli, C. Ferragina // *J. Catal.* – 1989. - V. 117. - P. 355-361.
141. Pavlova, S.N. The novel acid catalysts - framework zirconium phosphates: the bulk and surface structure / S.N. Pavlova, V.A. Sadykov, G.V. Zabolotnaya, D.I. Kochubey, R.I. Maximovskaya, V.I. Zaikovskii, V.V. Kriventsov, S.V. Tsybulya, E.B. Burgina, A.M. Volodin, M.V. Chaikina, N.N. Kuznetsova, V.V. Lunin, D. Agrawal, R. Roy // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2000. – V. 158. – P. 319–323.
142. Rajan, P. N. Vapour Phase Dehydration of Glycerol over VPO Catalyst Supported on Zirconium phosphate / N. P. Rajan, G. S. Rao, V. Pavankumar, K. V. R. Chary, G. Busca, V. Lorenzelli // *J. Chem. Soc.* – 1987. - V. 83. - P. 853-864.
143. Chen, J. Spectroscopic Study of CD,CN adsorbed on ALPO-18 Molecular Sieve and the Solid Acid Catalysts SAPO-18 and MeAPO-18 / J. Chen, J. M. Thomas, G. Sankar // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* – 1994. – V. 90(22). – P. 3455-3459.
144. Hedge, S.G. Acidity ALPO-5 and catalytic activity of SAPO-5 and molecular sieves / S. G. Hedge, P. Ratnasamy, L. M. Kustov, V. B. Kazansky // *Zeolites.* – 1988. – V. 8. – P. 137-140.
145. Tian, P. Characterization of metal-containing molecular sieves and their catalytic properties in the selective oxidation of cyclohexane / P. Tian, Z. Liu, Z. Wu, L. Xu, Y. He // *Catal. Today.* – 2004. – V. 93–95. – P. 735–742.
146. Okazaki, S. Surface properties and catalytic activities of amorphous niobium phosphate and a comparison with those of H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-treated niobium / S. Okazaki, N. Wada // *Catal. Today.* – 1993. – V. 16. – P. 349-359.
147. Bernal, H. G. Furfural from corn stover hemicelluloses. A mineral acid-free approach / H. G. Bernal, L. Bernazzania, A. M. R. Galletti // *Green Chem.* – 2014. – V. 16. – P. 3734-3740.
148. Armaroli, T. Acid sites characterization of niobium phosphate catalysts and their activity in fructose dehydration to 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde / T. Armaroli, G. Busca, C. Carlini, M. Giuttari, A. M. R. Galletti, G. Sbrana // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2000. – V. 151. – P. 233–243.

149. Rao, G.S. Vapour phase dehydration of glycerol to acrolein over NbOPO<sub>4</sub> catalysts / G. S. Rao, N. P. Rajan, V. Pavankumar, K. V.R. Chary // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* -2014. – V. 89(12). – P. 1890–1897.
150. Tanabe, K. *New Solid Acids and Bases: Their Catalytic Properties (Studies in Surface Science and Catalysis)* / K. Tanabe, M. Misono, H. Hattori, Y. Ono. – Netherlands: Elsevier Science Ltd, 1990. – 376 P.
151. Vetrivel, R. Acid-base properties of H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> and phosphate catalysts / R. Vetrivel, B. Viswanathan // *Surf. Technol.* – 1984. – V. 22. – P. 1 – 8.
152. Clearfield, A. The Acidity of Zirconium Phosphates in Relation to Their Activity in the Dehydration of Cyclohexanol // A. Clearfield, D.S. Thakur // *J. Catal.* – 1980. – V. 65. – P. 185-194.
153. West, R.M. Dehydration of butanol to butene over solid acid catalysts in high water environments / R. M. West, D. J. Braden, J. A. Dumesic // *J. Catal.* – 2009. – V. 262(1). – P. 134-143.
154. Hamza, A. Amorphous metal-aluminophosphate catalysts for aldol condensation of n-heptanal and benzaldehyde to jasminaldehyde / A. Hamza, N. Nagaraju // *Chinese J. Catal.* -2015. – V. 36. – P. 209–215.
155. Patel, S.M. Ketalization of ketones with diols catalyzed by metal(IV) phosphates as solid acid catalysts / S. M. Patel, U. V. Chudasama, P. A. Ganeshpure // *J. Mol. Catal. A: Chem.* -2003. – V. 194(1–2). – P. 267–271.
156. Patel, H.K. Use of zirconium(IV) phosphate as a solid acid catalyst in some esterification reactions / H. K. Patel, R. S. Joshi, U. V. Chudasama // *Indian J. Chem. –Sec. A.* – 2008. –V. 47A. – P. 348-352.
157. Ding, D. Production of methyl levulinate from cellulose: selectivity and mechanism study / D. Ding, J. Xi, J. Wang, X. Liu, G. Lu, Y. Wang // *Green. Chem.* – 2015. –V. 17. – P. 4037-4044.
158. Dai, W. Methanol-to-Olefin Conversion Catalyzed by Low-Silica AlPO-34 with Traces of Brønsted Acid Sites: Combined Catalytic and Spectroscopic Investigations / W. Dai, X. Wang, G. Wu, L. Li, N. Guan, M. Hunger // *ChemCatChem.* -2012. – V. 4(9). – P. 1428–1435.
159. Dai, W. Unexpected methanol-to-olefin conversion activity of low-silica aluminophosphate molecular sieves / W. Dai, N. Li, L. Li, N. Guan, M. Hunger // *Catal. Commun.* – 2011. – V. 16. – P. 124–127.
160. Fei, H. Facile template-free synthesis of meso-macroporous titanium phosphate with hierarchical pore structure / H. Fei, X. Zhou, H. Zhou, Z. Shen, P. Sun, Z. Yuan, T. Chen // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2007. – V. 100. – P. 139–145.

161. Moffat, B. The Preparation and Some Properties of High-Surface-Area Boron Phosphate / B. Moffat, J.F. Neeleman // *J. Catal.* – 1973. – V. 31. – P. 274—277.
162. Alvaro, V.F.D. High surface area Pd, Pt and Ni ion-exchanged Zr, Ti and Sn(IV) phosphates and their application to selective heterogeneous catalytic hydrogenation of alkenes / V.F.D. Alvaro, R. A.W. Johnstone // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2008. – V. 280. – P. 131–141.
163. Gaussian 09 / M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox // Gaussian, Inc., Wallingford CT. - 2009.
164. ORCA (Quantum Chemistry Program) An ab initio, DFT and semiempirical SCF-MO package The ORCA program system / F. Neese // *Wiley Interdisciplinary Rev.: Comput. Mol. Sci.* 2012. - V. 2(1). – P. 73–78.
165. Лайков, Д. Н. Развитие экономного подхода к расчету молекул методом функционала плотности и его применение к решению сложных химических задач: канд. физ.-мат. наук: 02.00.17 / Лайков Дмитрий Николаевич. – М., 2000. – 97 с.
166. Laikov, D. N. PRIRODA. Electronic Structure Code Version 6 / D. N. Laikov // 2006.
167. Laikov, D.N. PRIRODA 04: a quantum chemical program suite. New possibilities in the study of molecular systems with the application of parallel computing / D. N. Laikov, Yu. A. Ustynyuk // *Russian Chem. Bull., International Edit.* -2005. – V. 54(3). - P. 820—826.
168. Lee, C. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density / C. Lee, W. Yang, R. G. Parr // *Phys. Rev. B.* – 1988. – V. 37. –P. 785 – 789.
169. Weigend, F. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy / F. Weigend, R. Ahlrichs // *Phys. Chem. Chem. Phys.* - 2005. - Vol. 7. - P. 3297-3305.

170. Wadt, W.R. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals / W. R. Wadt, P. J. Hay // J. Chem. Phys. – 1985. – V. 82. – P. 270-299.
171. Пецев, Н. Справочник по газовой хроматографии / Н. Пецев, Н. Коцев – М.: Мир, 1987. – 260 С.
172. 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.
173. Иванова, И.И. Способ получения метилэтилкетона и бутадиена-1,3 / И.И. Иванова, М.А. НИКИТИНА // Патент РФ № 2574060. – 2016 г.
174. Ко, A.N. On Determining the Mechanism and Kinetics of Reactions on Decaying Catalysts / A.N. Ko, B.W. Wojciechowski // Prog. React. Kinet. – 1983. – V. 12. – P. 201—262.
175. Mathtrek Systems (EQS4WIN)) – Chemical Equilibrium Software 4Windows - Version 4. - [www.mathtrek.com](http://www.mathtrek.com)
176. Sorek, Y. Zirconia and Zirconia-ORMOSIL Planar Waveguides Prepared at Room temperature / Y. Sorek, M. Zevin, R. Reisfeld // Chem. Mater. – 1997. – V. 9. – P. 670-676.
177. Genoveva, G.R. The Influence of Agitation Speed on the Morphology and Size Particle Synthesis of  $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$  from Mexican Sand / G. R. Genoveva, O. R. Enrique, R. G. E. Teresita, O. R. Eduardo // JMMCE. – 2007. – V. 6(1). - P. 39-51.
178. Hammaecher, C. Density functional theory study of lactic acid adsorption and dehydration reaction on monoclinic 011, 101, and 111 zirconia surface / C. Hammaecher, J.-F. Paul // J. Catal. – 2013. – V. 300. P. 174–182.
179. Seino, K. Conformation-selective adsorption of 2,3-butanediol on Si(001) // K. Seino, W.G. Schmidt // Surf. Sci. – 2005. – V. 585. - P. 191–196.
180. Liang, L. Annealing effect on the optical properties and laser-induced damage resistance of solgel-derived  $ZrO_2$  films / L. Liang, Y. Xu, L. Zhang, Y. Sheng, D. Wu, Y. Sun // J. Opt. Soc. Am. B. – 2007. -V. 24. - No. 5. – P. 1066-1074.
181. Ahsan, M.R. Infrared study of the effect of  $P_2O_5$  in the structure of lead silicate glasses / M.R. Ahsan, M.A. Uddin, M.G. Mortuza // Indian J. Pure Appl. Phys. – 2005. – V. 43. – P. 89-99.
182. Dayanand, C. Structural investigations of phosphate glasses: a detailed infrared study of the  $x(PbO)-(1-x)P_2O_5$ , vitreous system / C. Dayanand, G. Bhikshamaiah, V. J. Tyagaraju, M. Salagram, A. S. R. Krishna Murthy // J. Mater. Sci. – 1996. – V. 31. – P. 1945-1967.

183. Yu, J.C. Synthesis and Characterization of Phosphated Mesoporous Titanium Dioxide with High Photocatalytic Activity / J. C. Yu, L. Zhang, Z. Zheng, J. Zhao // *Chem. Mater.* – 2003. – V. 15. – P. 2280-2286.
184. Chen, S. Synthesis and Characterization of Nanostructure BPO<sub>4</sub> / S. Chen, M. Ye, H. Chen, X. Yang, J. Zhao // *J. Inorg. Organomet. Polym.* – 2009. – V. 19. – P. 139–142.
185. Ghezelbash, Z. Surface modified Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in fluorinated polyimide/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites: Synthesis and characterization / Z. Ghezelbash, D. Ashouri, S. Mousavian, A. H. Ghandi, Y. Rahnama // *Bull. Mater. Sci.* – 2012. – V. 35(6). – P. 925–931.
186. Lertjiamratna, K. Modification of acid properties and catalytic properties of AlPO<sub>4</sub> by hydrothermal pretreatment for methanol dehydration to dimethyl ether / K. Lertjiamratna, P. Prasertthadama, M. Araib, J. Panpranot // *Appl. Catal. A: Gen.* – 2010. – V. 378. – P. 119–123.
187. Travert, A Use of pyridine CH(D) vibrations for the study of Lewis acidity of metal oxides / A. Travert, A. Vimont, A. Sahibed-Dine, M. Daturi, J. Lavalley // *Appl. Catal. A.* – 2006. – V. 307. – P. 98–107.
188. Emeis, C.A. Determination of integrated molar extinction coefficients for infrared adsorption bands of pyridine adsorbed on solid acid catalysts / C.A. Emeis // *J. Catal.* – 1993. – V. 141. – P. 347-354.
189. Datka, A. Acidic Properties of Supported Niobium Oxide Catalysts: An Infrared Spectroscopy Investigation / J. Datka, A.M. Turek, J.M. Jeng, I.E. Wachs // *J. Catal.* -1992. – V. 135. – P. 186-199.
190. Jimenez-Lopez, A. Mixed alumina chromia pillared layered cw-zirconium phosphate materials: acidity and catalytic behaviour for isopropyl alcohol decomposition A. Jimenez-Lopez, J. Maza-Rodriguez, E. Rodriguez-Castella, P. Olivera Pastor // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 1996. – V. 108 – P. 175- 183.
191. Hraiech, S. Synthesis, structure refinement and characterization of tetrahydrated acid gadolinium diphosphate HGdP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-4H<sub>2</sub>O / S. Hraiech, F. Chehimi-Moumen, M. Ferid, D. B. Hassen-Chehimi, M. Trabelsi-Ayadi // *Mater. Res. Bull.* – 2005. – V. 40. – P. 2170–2179.
192. Сорбционный метод исследования пористой структуру наноматериалов и удельной поверхности наноразмерных систем: Учебное Пособие / Л.В. Адамова, А.П.Сафронов. –Е: Уральский Государственный университет им. А.М. Горького, ИОНЦ «Нанотехнологии и перспективные материалы, 2008. - 62 с.
193. 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

194. Nie, Y. A tandem cyclization and hydrogenation of ( $\pm$ )-citronellal to menthol over bifunctional Ni/Zr-beta and mixed Zr-beta and Ni/MCM-41 / Y. Nie, W. Niah, S. Jaenicke, G.-K. Chuah // *J. Catal.* - 2007. - V. 248. - P. 1-10.
195. Dzwigaj, S. Incorporation of Co(II) in dealuminated BEA zeolite at lattice tetrahedral sites evidenced by XRD, FTIR, Diffuse Reflectance UV-Vis, EPR and TPR / S. Dzwigaj, M. Che // *J. Phys. Chem. B.* - 2006. - V. 110. - P. 12490-12493.
196. Lami, E.B. Single step dealumination of zeolite beta precursors for the preparation of hydrophobic adsorbents / E. B. Lami, F. Fajula, D. Anglerot, T. Des Courieres // *Microporous Mater.* - 1993. - V. 1. - P. 237-245.
197. Sushkevich, V.L. With Open Arms: Open Sites of ZrBEA Zeolite Facilitate Selective Synthesis of Butadiene from Ethanol / V. L. Sushkevich, D. Palagin, I. I. Ivanova // *ACS Catal.* - 2015. - V. 5. - P. 4833-4836.
198. Sushkevich, V.L. Meerwein–Ponndorf–Verley–Oppenauer reaction of crotonaldehyde with ethanol over Zr-containing catalysts / V. L. Sushkevich, I. I. Ivanova, S. Tolborg, E. Taarning // *J. Catal.* - 2014. - V. 316. - P.121-129.
199. Asenciosa, Y.J.O. Synthesis Of high-surface gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> From aluminum scrap and its use for the adsorption of metals: Pb(II), Cd(II) And Zn(II) / Y. J.O. Asenciosa, M. R. Sun-Kou // *Appl. Surf. Sci.* - 2012. - V. 258. - P.10002-10011.

*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. Коц П.А. за помощь в обсуждении результатов. Отдельная благодарность асп. Большикову 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).*