

**ДЕГИДРИРОВАНИЕ ЭТАНОЛА В АЦЕТАЛЬДЕГИД
В ПРИСУТСТВИИ МЕДНЫХ НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ
НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ****Е.А. Пономарева, аспирант, Е.В. Егорова, доцент,*****Д.А. Бокарев, научный сотрудник, А.С. Парастаев, аспирант***кафедра Технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого топлива
им. А.Н. Башкирова МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия***Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, 119991 Россия**e-mail: katerinaii@inbox.ru*

Исследован процесс дегидрирования этилового спирта в присутствии медьсодержащих каталитических систем на основе различных углеродных материалов. Показано влияние структуры носителя на распределение активного компонента.

Ключевые слова: ацетальдегид, углеродные носители, медьсодержащие катализаторы.

Введение

Пористые углеродные материалы представляют собой весьма распространенный класс носителей гетерогенных катализаторов. Они выделяются среди других материалов многообразием источников сырья и богатством возможных морфологий. Кроме того, к их преимуществам относятся устойчивость в среде кислот и оснований, доступность и низкая стоимость. Однако активные угли каменноугольного или растительного происхождения, в основном применяемые в промышленных процессах, содержат минеральные примеси и серу, а также обладают низкими прочностными характеристиками. В связи с этим для современных каталитических технологий требуются углеродные материалы с новым сочетанием свойств [1, 2].

Одним из таких материалов является углерод-углеродный композиционный материал сибунит, разработанный в Новосибирском институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. Сибунит сочетает в себе достоинства графита (химическую стабильность и высокую электропроводность) со свойствами активных углей (высокой удельной поверхностью и сорбционной емкостью), что делает его привлекательным при использовании в качестве носителей для катализаторов в химической промышленности [3].

Другим перспективным носителем следует называть углеродное волокно, объем пор и параметры пористой структуры которого можно менять в зависимости от метода его приготовления [4]. При этом углеродные волокна могут иметь разнообразную форму: нити, жгуты, ленты, войлок, возможна их переработка в ткани, что благоприятно при разработке аппаратного оформления процесса [1]. В работе [5] тканые активированные углеродные волокна (ACF) классифицируют как структурированный носитель. Среди преимуществ таких материалов отмечают высокую геометрическую площадь поверхности, легкость масштабирования, хороший

массоперенос и при этом низкий перепад давлений по слою катализатора [6]. Металлсодержащие системы на основе этого носителя были испытаны в ряде процессов. Pd- и Pt-содержащие катализаторы проявили высокую активность в реакциях гидрирования 2-бутен-1,4-диола [7, 8], нитробензола [9], цитраля [10]. В работе [11] сравнили показатели процесса денитрификации воды в присутствии Pd-Cu-систем на основе углеродного волокна ACF, а также катализаторов на основе оксидных носителей Al_2O_3 и SnO_2 . Результаты демонстрируют, что активность катализаторов Pd-Cu/ACF в 2.7–3 раза выше, чем активность систем Pd-Cu/ Al_2O_3 и Pd-Cu/ SnO_2 .

Одним из требований к носителям катализаторов является высокая площадь поверхности и развитая пористая структура, что благоприятствует формированию максимальной дисперсности нанесенных частиц металлов. Например, в работе [12] авторы сравнили два активированных угля марки Norit с разным объемом пор (0.522 и 0.393 мл/г) и сделали вывод, что на высокопористом носителе дисперсность активного компонента выше. Кроме того, сама структура материала может иметь значение. Ли Л. и др. [13] исследовали каталитическую активность рутения, нанесенного на различные углеродные материалы, в процессе разложения аммиака. Они обнаружили, что эффективность систем снижалась в ряду Ru/GC (графитированный уголь) > Ru/УНТ (углеродные нанотрубки) > Ru/CB-S (сажи) > Ru/CB-C > Ru/CMK-3 (мезопористый углеродный материал) $\approx$ Ru/AC (активированный микропористый уголь). Авторы сделали вывод о том, что степень графитации углеродных материалов имела решающее значение для активности рутениевых катализаторов, в то время как площадь поверхности и пористость были менее важны. В другой работе [14] испытывали пиролизированный полиакрилонитрил (ППАН) и

активированный уголь в процессе синтеза стирола. Из результатов, полученных в присутствии образцов ППАН с различными удельными площадями поверхности, была выявлена зависимость между площадью поверхности и активностью. Однако, когда в качестве катализатора был использован активированный уголь, соответствующее увеличение производительности по стирулу не наблюдалось.

В данной работе исследовали медные нанесенные катализаторы на основе различных активированных углеродных материалов в процессе синтеза ацетальдегида дегидрированием этанола. Промышленные технологии получения ацетальдегида, применяемые сегодня, не совершенны [15], однако и предложенный способ требует разработки нового эффективного катализатора, позволяющего создать конкурентоспособную технологию. При этом изучение влияния структуры носителя на показатели процесса и распределение активного компонента являются немаловажной стадией исследования.

Экспериментальная часть

В качестве углеродных носителей в работе использовали: углерод-углеродный композиционный материал сибунит марки П-232 (КТИТУ СО РАН, Россия), активированный уголь марки Norit, активированное углеродное волокно (ACF). Исследование текстуры углеродных носителей проводили на газоанализаторе Meritics ASAP 2020 (ГСИ № 46147-10). Удельную поверхность носителей определяли методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота. Используя t-график, определили отдельно площадь поверхности микропор и внешнюю поверхность. Для получения распределения мезопор по размерам использовали метод Баррета–Джойнера–Халенды.

Катализаторы готовили методом пропитки носителя по влагоемкости водным раствором медьсодержащей соли. В качестве исходной соли была использована медь(II) азотнокислая трехводная – $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ («АО Экрос», ч.д.а. ГОСТ 4163-68). Количество предшественника активного компонента рассчитывали, исходя из содержания меди в катализаторе 5% мас. После пропитки образцы катализаторов сушили при температуре 120°C в течение 1 ч, прокаливали в токе аргона 2 ч при 200°C и 1 ч при 400°C. Восстановление активного компонента осуществляли в токе водорода при скорости подачи 40 мл/мин в течение 1 ч при температуре 200 и 300°C и 2 ч при 400°C в соответствии с результатами исследований, проведенных ранее на кафедре Технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого топлива МИТХТ им. М.В. Ломоносова [16].

Для получения данных о распределении и размерах частиц активного компонента по поверхности носителя медьсодержащие углеродные каталитические системы исследовали методом сканирующей электронной микроскопии на приборе JEOL JSM-6700. SEM-изображения были получены при следующих условиях: разрешение – 1.0 нм, ускоряющее напряжение – от 0.5 до 30 кВ (53 степени), увеличение от $\times 25$ до $\times 19\,000$ (в режиме LM), от $\times 100$ до $\times 650\,000$ (в режиме SEM).

Каталитическую активность синтезированных образцов катализаторов изучали в реакции дегидрирования этанола на установке проточного типа. Процесс проводили при атмосферном давлении в интервале температур 200–400°C. Катализатор, объемом 5 мл, загружали в кварцевый реактор и, после разогрева до требуемой температуры в токе аргона, подавали этанол (93% мас) с объемной скоростью подачи 3 ч⁻¹. Анализ жидких продуктов выполняли на хроматографе ЦВЕТ-800 с детектором по теплопроводности; газ-носитель – гелий ($p = 5$ атм); колонка хроматографа длиной 2 м и диаметром 3 мм изготовлена из нержавеющей стали и заполнена сорбентом Porapak Q. Анализ газообразных продуктов реакции проводили на хроматографе ЛХМ-8МД с использованием детектора катарометра и трех насадочных колонок из нержавеющей стали диаметром 3 мм: колонка А длиной 3 м, сорбент – уголь СКТ, газ-носитель – аргон; колонка Б длиной 1.7 м, сорбент – молекулярные сита 5Å, газ-носитель – гелий; колонка В длиной 2 м, сорбент – Полисорб, газ-носитель – гелий; давление гелия и аргона 5 атм.

Результаты и их обсуждение

При введении активного компонента текстурные характеристики носителя могут оказывать значимое влияние на распределение частиц катализатора. Большая площадь поверхности, образованная доступными порами, важна для получения высокодисперсных и активных катализаторов. Сибунит и активированный уголь Norit представляют собой гранулированные материалы со средним диаметром зерна около 1 мм, но при этом обладают различными текстурными характеристиками (табл. 1). Сибунит имеет меньшую удельную площадь поверхности, и его внутреннее пространство представлено в основном макро- и мезопорами, о чем свидетельствует наличие петли гистерезиса на изотерме адсорбции N_2 (рис. 1). Исходя из данных графика дифференциальной кривой распределения объема пор, средний диаметр мезопор находится в интервале 3–10 нм. Носитель Norit обладает мезо- и, в большей степени, микропорами. Активированное углеродное волокно имеет преимущественно микропоры и наибольшую удельную поверхность среди исследуемых материалов. Тем не менее, исходя из данных t-графика, внешняя площадь поверхности углеродных материалов сопоставима.

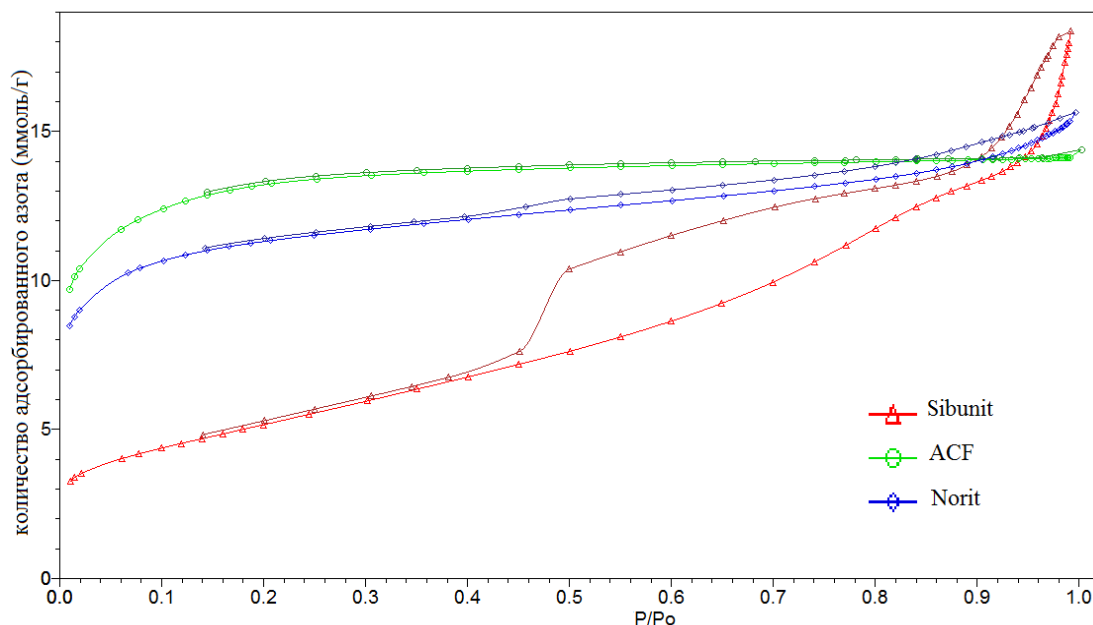
Рис. 1. Изотермы адсорбции N_2 исследуемых углеродных носителей.

Таблица 1. Текстуальные характеристики углеродных носителей

Материал	$S_{уд.}$ по БЭТ, m^2/g	Внешн. $S_{уд.}$, t-график, m^2/g	$V_{пор.}$, cm^3/g	$V_{микропор.}$, cm^3/g
Сибунит	414	402	0.584	0.003
Norit	894	321	0.525	0.251
ACF	1055	338	0.489	0.308

При исследовании гетерогенно-каталитических процессов важным этапом является изучение влияния носителя на превращение исходного сырья. С этой целью были проведены эксперименты в присутствии носителей, не содержащих активного компонента. В присутствии всех материалов разложения спирта не происходило до температуры $250^\circ C$, в дальнейшем наблюдали образование незначительного количества газообразных продуктов, содержащих CO_2 и H_2 . Однако в исследованном температурном интервале целевой продукт – ацетальдегид (АА) не был обнаружен, при этом

конверсия этанола не превышала 1-2% при температуре $350-400^\circ C$. Таким образом, в данных условиях носители углеродной природы, не содержащие активного компонента, практически инертны по отношению к реакции разложения этилового спирта.

При изучении медьсодержащих катализаторов в процессе дегидрирования этанола все катализаторы проявили активность. Зависимости составов продуктов превращения этанола от температуры в присутствии систем на основе различных углеродных носителей представлены в табл. 2–4.

Таблица 2. Зависимость состава продуктов процесса превращения этанола от температуры в присутствии катализатора 5%Cu/сибунит

Т, $^\circ C$	Состав продуктов*, % мол.											
	АА	EtOH	ДЭЭ	Вода	ЭА	МЭК	Бутанол	H_2	CO	CO_2	CH_4	C_2H_4
200	6.13	73.02		14.71				6.14				
250	17.49	48.02		14.24	0.99	0.31		18.91		0.01		0.04
300	30.76	18.94	0.25	12.77	1.42	0.75	0.50	34.51	0.02	0.01	0.01	0.06
350	31.95	4.83	0.45	9.83	1.07	0.66	0.52	50.15	0.07	0.31	0.04	0.11
375	35.71	4.37	0.43	10.43	0.94	0.68	0.58	45.68	0.26	0.68	0.14	0.10

*АА – ацетальдегид, EtOH – этанол, ДЭЭ – диэтиловый эфир, ЭА – этилацетат, МЭК – метилэтилкетон.

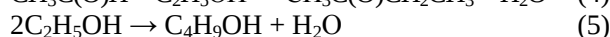
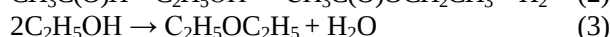
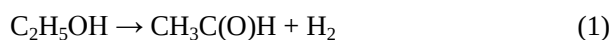
Таблица 3. Зависимость состава продуктов процесса превращения этанола от температуры в присутствии катализатора 5% Cu/Norit

T, °C	Состав продуктов, % мол.											
	AA	EtOH	ДЭЭ	Вода	ЭА	МЭК	Бутанол	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₄
200	1.40	81.82		15.20				1.58				
250	6.47	73.41		14.69				5.42		0.01		
300	13.40	57.50		13.15				15.90		0.01		0.04
350	30.00	21.92	0.22	11.83	0.18	0.25	0.13	35.04	0.09	0.06	0.03	0.26
400	28.15	13.79	0.18	10.29	0.20	0.55	0.14	44.56	0.90	0.42	0.55	0.27

Таблица 4. Зависимость состава продуктов процесса превращения этанола от температуры в присутствии катализатора 5%Cu/ACF

T, °C	Состав продуктов, мол. %									
	AA	EtOH	Вода	ЭА	МЭК	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	Этилен
200	1.56	81.21	15.61	–		1.62	–			
250	8.49	67.47	14.57	–		9.40	0.05		0.02	
300	20.76	43.59	12.59	0.26	0.08	22.65	0.04	0.02	0.01	
350	27.68	26.15	10.80	0.31	0.17	34.69	0.04	0.15	0.01	
400	28.53	23.40	10.60	0.16	0.15	36.94	0.04	0.13	0.01	0.04

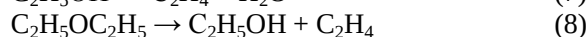
Образование ацетальдегида по реакции (1) наблюдается во всем интервале температур. При этом, по мере увеличения температуры, в жидких продуктах возрастает содержание побочных соединений: этилацетата (ЭА), образованного по реакции AA с этанолом (2), диэтилового эфира (ДЭЭ) по реакции (3), метилэтилкетона (МЭК) (4), бутанола-1, получаемого по реакции (5):



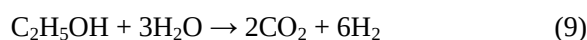
В газообразных продуктах преимущественно содержится водород (табл. 2–4). С ростом температуры наблюдается образование небольших количеств монооксида углерода и метана, которые получаются в результате декарбонилирования AA (6):



В результате реакции дегидратации этанола (7) и разложения ДЭЭ (8) образуется этилен:



Образование углекислого газа происходит по реакции (9):



Таким образом, протекание ряда побочных последовательно-параллельных реакций (2–9) приводит к снижению селективности по мере увеличения температуры процесса (рис. 2). Процесс синтеза AA (1) протекает с высокой

селективностью в присутствии катализаторов на основе микропористых углеродных материалов (ACF, Norit). При этом в присутствии 5%Cu/ACF снижение этого показателя связано с реакциями последовательного превращения целевого продукта, тогда как в присутствии 5% Cu/Norit не меньший вклад вносят продукты параллельных реакций дегидратации исходного спирта. Для катализатора 5%Cu/сибунит образование побочных соединений наблюдается уже при температуре 250°C. В то же время для этой системы достигается наибольшее значение конверсии и составляет 90% при температуре 400°C. Значения степени превращения сырья в присутствии систем на основе ACF и Norit значительно ниже: 59 и 73% соответственно.

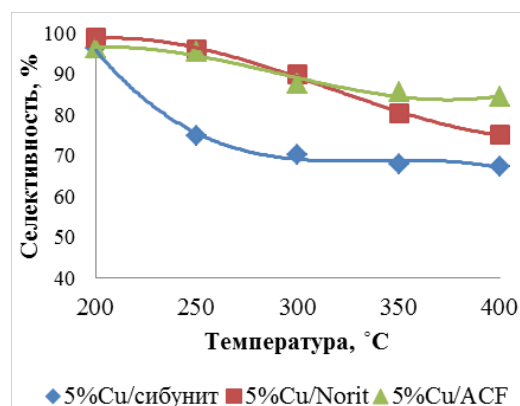


Рис. 2. Зависимость селективности по ацетальдегиду в присутствии медных катализаторов на основе различных углеродных материалов от температуры.

Однако, поскольку абсолютное содержание меди в испытуемых образцах отличается, то в качестве критерия сравнения мы использовали

показатель активности, рассчитанный как отношение массы прореагировавшего в единицу времени сырья к массе меди в составе катализатора. При этом важно проводить эксперимент при постоянных скоростях подачи и объеме катализатора [17]. Как видно из рис. 3, активность системы на основе ACF существенно выше во всем исследованном интервале температур. При сравнении образцов Norit и сибунит второй оказался более активным, что возможно связано с более высокой площадью внешней поверхности этого материала. При температурах более 400°C катализаторы теряли активность.

Активность и эффективность катализаторов во многом зависит от размера частиц активного компонента, который в свою очередь зависит от текстуры поверхности носителя.

Поверхность гранулированных углеродных материалов довольно сложная, включающая

мезопоры и микропоры, неоднородные по форме и объему. Тогда как щелевидные микропоры ACF более однородны по размеру и находятся на внешней поверхности (рис. 4).

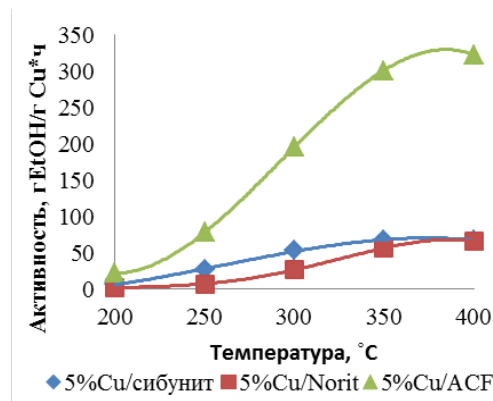


Рис. 3. Зависимость активности медных катализаторов на основе различных углеродных материалов от температуры.



Рис. 4. Схематическое изображение пористой структуры ACF и гранулированного активированного угля [5].

Исходя из анализа микрофотографий (рис. 5), видно, что распределение меди на поверхности сибунита неоднородно: присутствуют монокристаллические частицы размером как 20 нм, так и более 100 нм. Похожая картина распределения активного компонента наблюдается и на поверхности Norit (рис. 6). Учитывая, что размер частиц выше 20 нм, можно предположить, что микропоры, создающие большую удельную поверхность носителя Norit, в данном случае не оказывают значимого влияния на дисперсность меди. На поверхности ACF металл располагается равномерно (рис. 7а) и имеет более узкое распределение по размерам. При большем увеличении (рис. 7б) видно, что некоторые частицы представляют собой поликристаллические системы, вероятно, образованные в результате лабильности и агломерации меди при высоких температурах. Средний диаметр частиц активного металла на поверхности менее 20 нм. Таким образом, доля

поверхностных атомов больше, что, соответственно, приводит к большей эффективности каталитической системы на основе ACF. Различия в дисперсности активного компонента, также как и мобильность частиц на поверхности гранулированного материала Norit и структурированного активированного волокна, возможно связано с формой микропор [5].

Выводы

В работе исследован процесс конверсии этанола в присутствии медных нанесенных катализаторов на основе углеродных материалов. Показано, что при использовании гранулированных материалов различная площадь поверхности незначительно влияет на распределение и дисперсность меди. В то время как на поверхности носителя ACF активный компонент размещен более равномерно и имеет узкое распределение по размерам. Ввиду этого, катализатор 5%Cu/ACF оказался наиболее активным в процессе дегидрирования этанола.

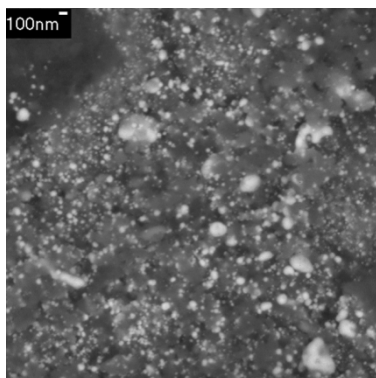


Рис. 5. Изображение SEM поверхности катализатора 5%Cu/сибунит.

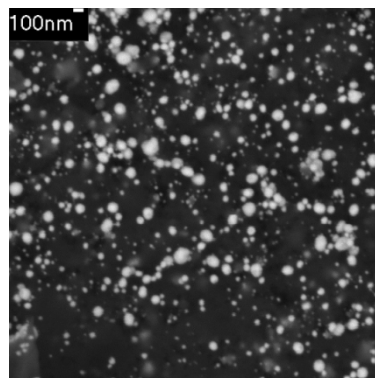
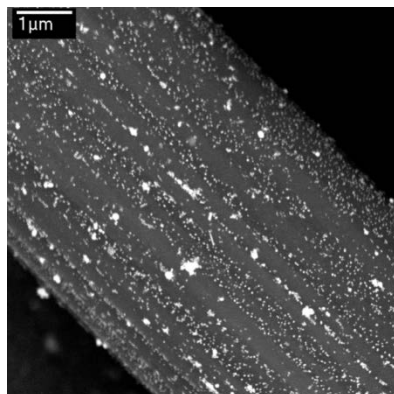
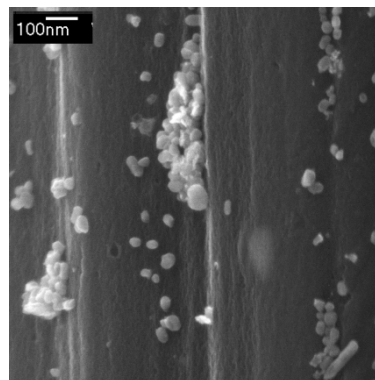


Рис. 6. Изображение SEM поверхности катализатора 5%Cu/Norit.



а)



б)

Рис. 7. Изображение SEM поверхности катализатора 5%Cu/ACF при разном увеличении.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Романенко А.В., Симонов П.А., Углеродные материалы и их физико-химические свойства // Промышленный катализ в лекциях. 2007. № 7. С. 26–28.
2. Serp Ph., Figueiredo J.L. Carbon materials for catalysis. – John Wiley & Sons, Inc., 2009. 580 p.
3. Плаксин Г.В. Пористые углеродные материалы типа сибунита // Химия в интересах устойчивого развития. 2001. № 9. С. 609–620.
4. Nabais J., Canário T., Carrott P., Carrott M. Production of activated carbon cloth with controlled structure and porosity from a new precursor // J. Porous Materials. 2007. V. 14. № 2. P. 181–190.
5. Matatov-Meytal Yu., Sheintuch M. Catalytic fibers and cloths // Appl. Catalysis. A: General. 2002. V. 231. P. 1–16.
6. Renken A., Kiwi-Minsker L. Microstructured catalytic reactors // Adv. Catalysis. 2010. V. 53. P. 47–122.
7. Kiwi-Minsker L., Joannet E., Renken A. Loop reactor staged with structured fibrous catalytic layers for liquid-phase hydrogenations // Chem. Eng. Sci. 2004. № 59. P. 4919–4925.
8. Joannet E., Horny C., Kiwi-Minsker L., Renken A. Palladium supported on filamentous active carbon as effective catalyst for liquid-phase hydrogenation of 2-butyne-1,4-diol to 2-butene-1,4-diol // Chem. Eng. Sci. 2002. № 57. P. 3453–3460.
9. Perez M.M.C., Martinez de Lecea S.C., Solano L.A. Platinum supported on activated carbon cloths as catalyst for nitrobenzene hydrogenation // Appl. Catalysis. A: General. 1997. № 151. P. 461–475.
10. Mikkola J., Aumo J., Murzin D., Salmi T. Structured but not overstructured fiber matt catalyst // Catalysis Today. 2005. V. 105. P. 325–330.
11. Matatov-Meytal U., Sheintuch M. Activated carbon cloth-supported Pd-Cu catalyst: Application for continuous water denitrification // Catalysis Today. 2005. V. 102-103. P. 121–127.
12. Fuente A.M., Pulgar G., Gonzalez F., Pesquera C., Blanco C., Activated carbon supported Pt catalysts; effect of support texture and metal precursor on activity of acetone hydrogenation // Appl. Catalysis. A: General. 2001. V. 208. P. 35–46.
13. Li L., Zhu Z.H., Yan Z.F., Lu G.Q., Rintoul L. Catalytic ammonia decomposition over Ru/carbon catalysts: The importance of the structure of carbon support // Appl. Catalysis. A: General. 2007. V. 320. P. 166–172.
14. Grunewald G.C., Drago R.S. Preparation, characterization and reactivity of a novel heterogeneous catalyst for the reduction of carbon monoxide and carbon dioxide // J. Mol. Catal. 1990. V. 58. P. 239–254.

15. Нугманов Е.Р., Егорова Е.В., Трусков А.И., Антонюк С.Н. Дегидрирование этанола в ацетальдегид в присутствии медьсодержащих каталитических систем на носителях различной природы // Нефтехимия. 2004. Т. 44. № 5. С. 376–379.
16. Нугманов Е.Р. Синтез ацетальдегида каталитическим дегидрированием этилового спирта : дис. ... канд. техн. наук. – М., 2005. 209 с.
17. Сагалович А.В., Клячко-Гурвич А.Л. О сравнении активности катализаторов гетерогенных каталитических реакций // Успехи химии. 1971. Т. XL. № 7. С. 1236–1257.

DEHYDROGENATION OF ETHANOL TO ACETALDEHYDE UPON COPPER SUPPORTED ON CARBON CATALYSTS

E.A. Ponomareva[@], E.V. Egorova, D.A. Bokarev*, A.S. Parastaev

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia

**N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry of Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia*

[@] Corresponding author e-mail: katerinaii@inbox.ru

The process of ethanol dehydrogenation to acetaldehyde upon different copper supported on carbon catalysts has been studied. Different carbon materials – activated carbon Norit, carbon-carbon composite Sibunit and activated carbon fibers (ACF) – were used as a support for the catalyst. The BET surface area as well as the porous structure of the materials were determined with the use of N₂ adsorption-desorption technique. The catalysts prepared by wetness impregnation contained 5% of Cu. The effect of the carrier texture on the distribution of active metal has been shown using scanning electron microscopy. Copper deposited on ACF was well distributed in comparison with the other supports studied and had an average particle size of 20 nm. This led to higher activity of the 5% Cu/ACF catalyst. Besides, it appeared more selective in the process of dehydrogenation.

Key words: *acetaldehyde, carbon support, copper catalyst.*