

УДК: 547-311

Получение титансодержащего цеолита и исследование его каталитических свойств в процессе эпоксицирования аллилового спирта

А. В. ОВЧАРОВА, С. М. ДАНОВ, А. В. СУЛИМОВ

Дзержинский политехнический институт,
Филиал Нижегородского государственного технического университета,
ул. Гайдара, 49, Нижегородская обл., Дзержинск 606026 (Россия)

E-mail: avsulimova@mail.ru

(Поступила 30.06.10; после доработки 22.09.10)

Аннотация

Представлены результаты оптимизации состава и условий получения титансодержащего цеолита – катализатора процесса жидкофазного эпоксицирования аллилового спирта водным раствором пероксида водорода в среде метанола. Установлены состав и условия приготовления катализатора, обеспечивающего максимальный выход глицидола.

Ключевые слова: титансодержащий цеолит, аллиловый спирт, глицидол, эпоксицирование, каталитическая активность

ВВЕДЕНИЕ

Глицидол (1,2-эпоксипропанол) – важный продукт основного органического синтеза. Обладая высокой реакционной способностью, он легко вступает во взаимодействие с соединениями различных классов, что позволяет получать на его основе ряд продуктов, используемых во многих отраслях промышленности (эпоксидные смолы, лаки, краски, клеи, синтетические волокна, ионообменные смолы, каучуки, характеризующиеся высокой масло- и термостойкостью и газонепроницаемостью и др.). Кроме того, долгое время бесхлорный способ синтеза глицерина, основанный на гидролизе глицидола, оставался основным методом получения синтетического глицерина [1].

К основным способам получения глицидола относятся: дегидрогалогенирование монохлоргидрина глицерина; гидролиз эпихлоргидрина; взаимодействие аллилового спирта с надбензойной кислотой. Однако эти методы имеют ряд существенных недостатков, в частности невысокий выход целевого продукта, образование большого количества трудно

утилизируемых побочных продуктов реакции, сточных вод и др.

Проведенный нами анализ способов получения глицидола показал, что наиболее перспективный метод его синтеза – это жидкофазное окисление аллилового спирта пероксидом водорода в среде органического растворителя на гетерогенном катализаторе – титансодержащем цеолите. Отличительная особенность процесса заключается в том, что он проводится при умеренных температурах (30–60 °С), невысоких давлениях (1–2 атм), привлекателен с экологической точки зрения. В этой связи особую актуальность приобретают вопросы, связанные с получением катализатора процесса (титансодержащего цеолита) и изучением его каталитической активности.

Объектом исследования в данной работе был процесс оптимизации состава и условий получения титансодержащего цеолита, применяемого в качестве катализатора жидкофазного эпоксицирования аллилового спирта водными растворами пероксида водорода в среде метилового спирта.

Анализ литературных данных показал, что наиболее удобным методом получения ти-

тансодержащего цеолита является синтез с использованием технологии золь-гель [2], основанный на гидролизе растворов алкоксидов кремния и титана в присутствии структурообразующего основания – тетрапропиламмоний гидроксида. Перспективность данного метода обусловлена возможностью взаимосвязанного управления составом и микроструктурой титансодержащего цеолита на молекулярном уровне и формования материала в порошки, гранулы различного размера и формы с заданными каталитическими свойствами.

В процессе приготовления титансодержащего цеолита условно можно выделить следующие стадии: смешение исходных реагентов, гидротермальная обработка, промывка, сушка и прокаливание кристаллов титансодержащего цеолита. Условия проведения каждой стадии и исходные соотношения реагентов в значительной мере влияют на активность получаемого катализатора. Однако в литературе практически отсутствуют сведения о влиянии этих факторов на каталитические свойства титансодержащего цеолита, используемого в процессе жидкофазного эпоксицирования аллилового спирта водным раствором пероксида водорода. В настоящей работе представлены результаты оптимизации состава и условий получения титансодержащего цеолита, применяемого в процессе синтеза глицидола в среде метилового спирта. В качестве критерия оптимизации полученного катализатора в работе использовался выход целевого продукта – глицидола – на превращенный пероксид водорода. Выход глицидола оценивали по результатам каталитических испытаний образцов титансодержащего цеолита. Наряду с образованием глицидола побочно протекают реакции образования глицерина и других неидентифицированных примесей в небольших количествах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовались следующие реактивы: метанол квалификации “ч. д. а.” (ГОСТ 2222-95), глицидол (“ч.”, ТУ 6-09-14-2635-79), 33–34 % пероксид водорода (“ос. ч.”, ТУ 2611-069-05807977-2006), аллиловый спирт (ТУ 6-01-753-77), тетрабутоксититан (ТБОТ,

ТУ 6-09-2738-89), тетраэтоксисилан (ТЭОС, ТУ 2435-419-05763441-2003), тетрапропиламмоний гидроксид (ТПАГ).

Титансодержащий цеолит получали смешением тетраэтоксисилана и тетрабутоксититана в стеклянном реакторе. Далее при интенсивном перемешивании добавляли тетрапропиламмоний гидроксид. Для завершения гидролиза и отгонки образующихся спиртов реакционную смесь нагревали. Полученный гель подвергали гидротермальной обработке, которую проводили в автоклаве, закрепленном на качалке, совершающей возвратно-поступательные движения со скоростью 2 с^{-1} при амплитуде 0.05 м, при температуре 130–200 °С в течение 19–100 ч с перемешиванием. После охлаждения образовавшейся суспензии титансодержащего цеолита полученное твердое вещество промывали до получения реакции промывных вод рН 7–8, сушили в течение 12 ч при 120 °С под вакуумом (20 мм рт. ст). Затем образец прокаливали при 350–750 °С в течение 6 ч в муфельной печи.

Каталитические испытания образцов титансодержащего цеолита проводили на лабораторной установке периодического действия при температуре 40 °С, молярном соотношении аллиловый спирт : пероксид водорода, равном 3.0, и массовой доле растворителя 80.5 %. Содержание титансодержащего цеолита оставалось постоянным во всех экспериментах и составляло 4.9 г/л.

Анализ компонентов реакционной смеси проводили методом ГЖХ на хроматографе “Цвет 500”, снабженном пламенно-ионизационным детектором, методом абсолютной калибровки. Применяли колонку из нержавеющей стали диаметром 3 мм и длиной 2 м, заполненную носителем Chromaton-N-AW-DMCS (0.2–2.25 мм), с нанесенной на него хроматографической фазой Reoplex-400 в количестве 15 % от массы носителя. Структуру и морфологию образцов титансодержащего цеолита изучали с помощью просвечивающей электронной микроскопии на электронном микроскопе Hitachi S-2500, ИК-спектроскопии на спектрометре Perkin Elmer 221 в таблетках KBr в области $400\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$. Рентгенограммы снимали на дифрактометре Shimadzu LAB XRD-6000 (CuK_α , Ni-фильтр, напряжение 30 кВ, сила тока 30 мА) при

непрерывном вращении кюветы с образцом. Скорость движения счетчика 2 град^{-1} , съемку дифрактограмм проводили в диапазоне углов $2\theta = 5-80^\circ$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние соотношения ТБОТ : ТЭОС

Для оценки влияния соотношения ТБОТ : ТЭОС получена серия образцов титансодержащего цеолита, синтезированных при начальном молярном соотношении реагентов ТЭОС : ТБОТ : ТПАГ : $\text{H}_2\text{O} = 1 : (0.02, 0.04, 0.06, 0.08) : 0.5 : 25$, что соответствует теоретической молярной доле TiO_2 1.96, 3.85, 5.66, 7.41 % соответственно.

Анализ ИК-спектров полученных образцов (рис. 1) показал, что увеличение начального соотношения ТБОТ : ТЭОС приводит к росту относительной интенсивности характеристической полосы поглощения для титансодержащего цеолита в области 960 см^{-1} (асимметричные колебания связи Ti-O-Si). Это свидетельствует об увеличении содержания атомов титана в кристаллической решетке цеолита, находящихся в тетракоординированном состоянии. Наличие полосы в области 550 см^{-1} связано с колебаниями двойных пятичленных колец (строительной единицей цеолитов семейства пентасилов), указывающих на образование цеолита с MFI-структурой. Кроме того, наличие в ИК-спектре полос в области 800 см^{-1}

¹ характеризует присутствие симметричных колебаний $\nu(\text{Si-O-Si})$, в области $1100-1210 \text{ см}^{-1}$ – асимметричных колебаний $\nu(\text{Si-O-Si})$, а в области $\sim 3400 \text{ см}^{-1}$ – валентных колебаний Si-OH .

Однако следует отметить, что при увеличении содержания титана в исходном геле выше 4–5 мол. % не происходит адекватного увеличения его количества в твердых образцах катализатора. По-видимому, количество титана, которое может быть включено в каркас цеолита в тетракоординированном состоянии, ограничивается возможностью получения титансодержащего цеолита со структурой MFI. Кроме того, увеличение содержания титана в кристаллической решетке цеолита приводит к уменьшению скорости его включения в каркас цеолита [3]. Важно отметить, что избыточный титан, не включенный в каркас цеолита, остается в форме TiO_2 – анатаза, который не обладает каталитической активностью, но может ускорять нежелательные реакции (например, реакцию разложения H_2O_2).

Установленные закономерности подтверждаются результатами каталитических испытаний полученных образцов. На рис. 2 приведена зависимость основных параметров процесса получения глицидола от начального молярного соотношения ТБОТ/ТЭОС в структуре цеолита.

Видно, что максимальный выход целевого продукта достигается при молярном соот-

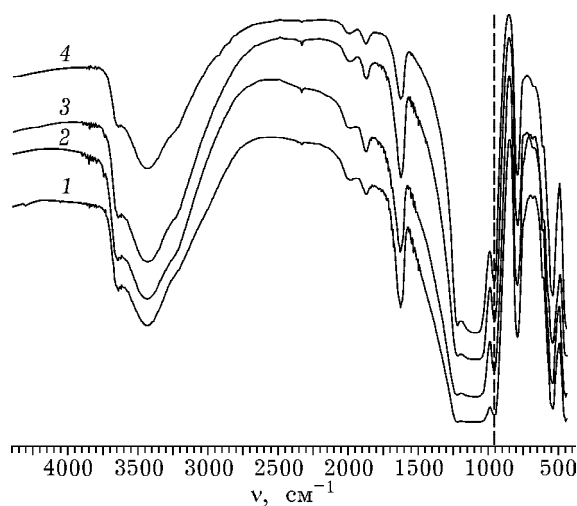


Рис. 1. ИК-спектры образцов, полученных при различном молярном соотношении ТБОТ/ТЭОС: 0.02 (1), 0.04 (2), 0.06 (3), 0.08 (4).

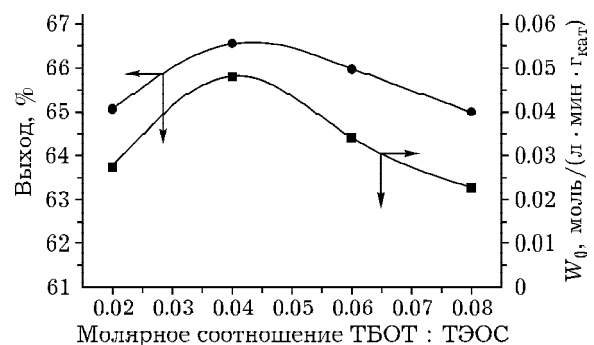


Рис. 2. Зависимость выхода глицидола (степень превращения пероксида водорода 70 %) и начальной скорости образования глицидола от исходного молярного соотношения ТБОТ/ТЭОС.

ношении ТБОТ/ТЭОС, равном 0.04. Дальнейшее увеличение соотношения нецелесообразно, поскольку в образцах катализатора появляется заметная примесь анатаза, что приводит к нецелевому расходованию пероксида водорода и, как следствие, к снижению выхода глицидола.

Влияние соотношения ТПАГ : ТЭОС

Для оценки влияния соотношения ТПАГ : ТЭОС получена серия образцов титансодержащего цеолита при исходном молярном соотношении реагентов ТЭОС : ТБОТ : ТПАГ : $H_2O = 1 : 0.04 : (0.083, 0.125, 0.25, 0.5) : 25$.

Анализ полученных образцов показал, что использование разных количеств структурообразующего агента (ТПАГ) оказывает значительное влияние как на структуру, так и на морфологию получаемого титансодержащего цеолита. Так, при молярном соотношении ТПАГ/ТЭОС, равном 0.083, на ИК-спектре образца характеристическая полоса, соответствующая тетракоординированному атому титана, в области 960 см^{-1} имеет слабо выраженную форму, а отношение интенсивностей полос 960 и 550 см^{-1} близко к нулю. Это свидетельствует о том, что титансодержащий цеолит со структурой MFI образуется в очень незначительном количестве. Анализ образца методом порошковой рентгенографии выявил увеличение интенсивности рефлекса при $2\theta = 25.4^\circ$ (рис. 3, а), что свидетельствует о высоком содержании TiO_2 . В то же время для других образцов увеличения интенсивности рассматриваемой полосы не зафиксировано, и они остаются практически идентичными (см. рис. 3, б).

Это позволяет сделать вывод о том, что отсутствие достаточного количества структурообразующего агента, обеспечивающего возможность сборки регулярной структуры титансодержащего цеолита, приводит к образованию аморфной смеси TiO_2 и SiO_2 .

Сравнение основных показателей каталитической активности образцов (рис. 4), полученных при различном начальном молярном соотношении ТПАГ/ТЭОС, показало, что при увеличении соотношения с 0.125 до 0.25 выход глицидола возрастает. Дальнейшее повышение соотношения ТПАГ/ТЭОС до 0.5 не при-

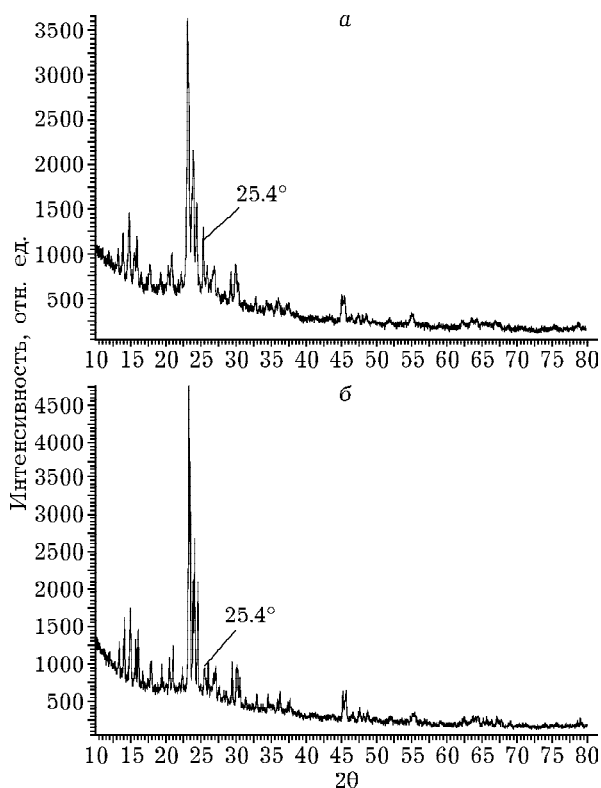


Рис. 3. Рентгенограммы образцов катализатора, полученного при молярном соотношении ТПАГ/ТЭОС, равном 0.0833 (а) и 0.25 (б).

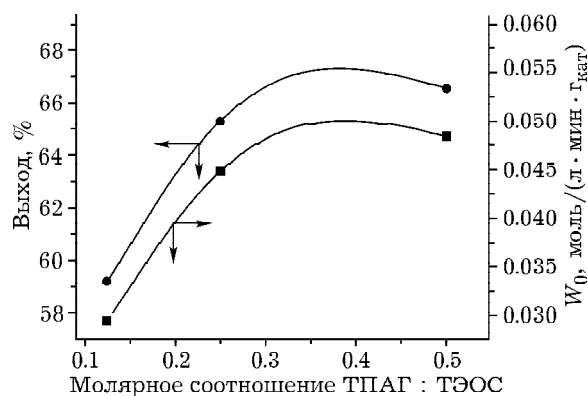


Рис. 4. Зависимость выхода глицидола (степень превращения пероксида водорода 70 %) и начальной скорости образования глицидола от исходного молярного соотношения ТПАГ/ТЭОС.

водит к адекватному увеличению выхода глицидола, и он остается практически постоянным.

Для образца, полученного при начальном молярном соотношении ТПАГ : ТЭОС = 0.083, глицидол образуется в незначительном количестве (около 1.5 %), что обусловлено малым содержанием в рассматриваемом образце атомов Ti в тетракоординированном состоянии, обладающих каталитической активностью.

Влияние перемешивания на стадии гидротермальной обработки

Для оценки влияния перемешивания на стадии гидротермальной обработки катализатора получена серия образцов при молярном соотношении реагентов ТЭОС : ТВОТ : ТПАГ : $H_2O = 1 : 0.04 : 0.5 : 25$ без перемешивания и с перемешиванием.

Для характеристики морфологии синтезированных образцов катализатора получены микрофотографии с использованием просвечивающей электронной микроскопии. По данным сравнительного анализа двух электронно-микроскопических изображений, наличие перемешивания или его отсутствие при проведении стадии гидротермальной обработки влияет на размер получаемых частиц катализатора.

Установлено, что при наличии перемешивания на стадии гидротермальной обработки размер образующихся частиц катализатора более однороден. Кроме того, средний размер частиц, полученных без перемешивания, значительно превышает размер частиц, полученных с перемешиванием. Это связано с тем, что в отсутствие перемешивания, необходимого для интенсивного зародышеобразования и равномерного роста кристаллов в реакторе, появляется градиент температур, который влияет на равновесную растворимость. В более "горячей" зоне растворимость малых частиц превышает растворимость крупных частиц, и осаждение растворенных форм в "холодной" зоне интенсифицирует суммарные изменения дисперсности, приводя к росту уже имеющихся частиц золя (Оствальдовское созревание [4]).

Для образцов катализаторов, полученных с перемешиванием и без перемешивания, выход глицидола составляет 66.03 и 58.19 % соответственно, а начальная скорость образования глицидола – 0.026 и 0.019 моль/(л · мин · $\Gamma_{\text{кат}}$) соответственно.

Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что для получения максимального выхода глицидола гидротермальную обработку необходимо проводить при перемешивании.

Влияние температуры на стадии гидротермальной обработки

Для оценки влияния температуры на стадии гидротермальной обработки получена се-

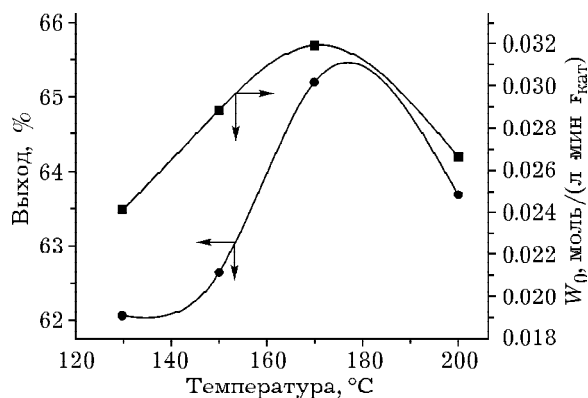


Рис. 5. Зависимость выхода глицидола (степень превращения пероксида водорода 70 %) и начальной скорости образования глицидола от температуры гидротермальной обработки.

рия образцов катализатора при молярном соотношении реагентов ТЭОС : ТВОТ : ТПАГ : $H_2O = 1 : 0.04 : 0.25 : 25$ при температурах 130, 150, 170, 200 °C.

Проведенные каталитические испытания полученных образцов показали, что зависимость выхода глицидола от температуры гидротермальной обработки образцов катализатора имеет экстремальный характер (рис. 5).

По данным ИК-спектроскопии, повышение температуры на стадии гидротермальной обработки в диапазоне 130–200 °C приводит к увеличению содержания титана в кристаллической решетке получаемого цеолита. Как следствие, возрастает каталитическая активность образцов и повышается выход глицидола. В то же время для образца, гидротермальную обработку которого проводили при температуре 200 °C, наблюдается снижение каталитической активности. По-видимому, это объясняется тем, что происходит образование внекаркасных соединений титана в гексакоординированном состоянии, не обладающих каталитической активностью [5]. Кроме того, разложение структурообразующего агента (ТПАГ) и образование значительного количества аморфного кремния при высоких температурах также приводит к снижению выхода глицидола.

Влияние продолжительности гидротермальной обработки

Для оценки влияния продолжительности стадии гидротермальной обработки синтези-

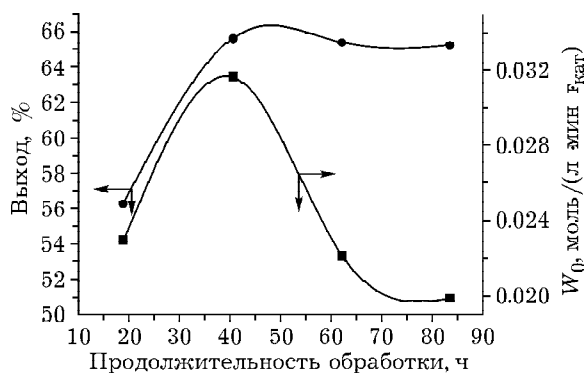


Рис. 6. Зависимость выхода глицидола (степень превращения пероксида водорода 70 %) и начальной скорости образования глицидола от времени гидротермальной обработки.

рована серия образцов катализатора при молярном соотношении реагентов ТЭОС : ТБОТ : ТПАГ : H_2O = 1 : 0.04 : 0.25 : 25, отличающихся временем выдержки (19, 40, 62, 83 ч).

Все полученные образцы, по данным РФА, характеризуются высокой степенью кристалличности (близкой к 100 %). Однако даже при высокой кристалличности, но малом времени гидротермальной обработки активность образцов меньше активности образцов с той же кристалличностью и большей экспозиции. Это объясняется тем, что внедрение титана в каркас цеолита происходит постепенно, о чем свидетельствует возрастание относительной интенсивности соответствующей полосы в ИК-спектрах образцов с увеличением времени выдержки на стадии гидротермальной обработки.

Установленные закономерности хорошо согласуются и с результатами каталитических испытаний образцов (рис. 6). Увеличение времени гидротермальной обработки приводит к росту выхода глицидола, который остается практически постоянным при выдержке образцов в течение более 40 ч.

Влияние природы промывающей жидкости

Для выявления наиболее эффективного растворителя, применяемого на стадии промывки, получена серия образцов катализатора при молярном соотношении реагентов ТЭОС : ТБОТ : ТПАГ : H_2O = 1 : 0.02 : 0.43 : 25, отличающаяся условиями промывки. В качестве промывающего растворителя выбраны аце-

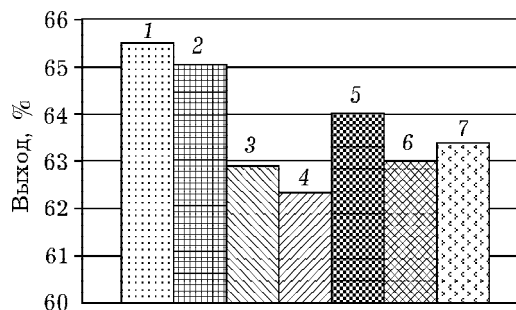


Рис. 7. Зависимость выхода глицидола (степень превращения пероксида водорода 70 %) при промывке катализатора метанолом (1), водой (2), изопропанолом (3), ацетоном (4), смесью соляной кислоты и пероксида водорода (5), соляной кислотой (6), пероксидом водорода (7).

тон, вода, изопропанол, метанол, 3 % пероксид водорода, смесь 3 % пероксида водорода и 3 % HCl, 3 % раствор HCl.

На рис. 7 приведены данные по каталитической активности образцов катализатора, полученного с использованием различных растворителей на стадии промывки.

Различия в каталитической активности образцов, по-видимому, обусловлены преимущественно неодинаковой степенью освобождения пор от органического структурообразующего основания.

В ряду растворителей: ацетон, изопропанол, вода, метанол — наблюдается увеличение выхода глицидола, что, по всей видимости, связано с размером молекулы растворителя и со способностью вымывать структурообразующий агент и примеси, адсорбированные кристаллами титансодержащего цеолита в процессе гидротермальной обработки. Однако вода, имеющая в рассматриваемом ряду наименьший размер молекулы, ввиду гидрофобности поверхности титансодержащего цеолита обладает меньшей его смачиваемостью и, как следствие, более низкой вымывающей способностью по сравнению с метанолом.

Известно [6], что пероксид водорода может вступать во взаимодействие с TiO_2 , в результате чего образуется ортотитановая кислота H_4TiO_4 , растворимая в воде и разбавленных растворах кислот. В связи с этим для повышения каталитической активности образцов и более полного удаления анатаза и остатков структурообразующего агента из пор катализатора нами исследованы водные

растворы пероксида водорода, соляной кислоты и их смесь в качестве промывающих жидкостей. Обнаружено, что подобная обработка не приводит к увеличению каталитической активности титансодержащего цеолита. Аналогичные результаты были получены для водного раствора соляной кислоты и для водного раствора соляной кислоты и пероксида водорода. Таким образом, использование в качестве промывающего агента воды с добавками пероксида водорода, соляной кислоты или их смеси не приводит к повышению каталитической активности образцов.

Влияние температуры прокаливании

Для определения оптимальной температуры, применяемой на стадии прокаливании катализатора, получена серия образцов титансодержащего цеолита при молярном соотношении реагентов ТЭОС : ТВОТ : ТПАГ : H_2O = 1 : 0.025 : 0.43 : 25, отличающихся температурой прокаливании (350, 450, 550, 650, 750 °С).

Результаты каталитических испытаний полученных образцов представлены на рис. 8.

Низкий выход глицидола для образцов, полученных без прокаливании или при относительно невысоких температурах прокаливании, обусловлен, по-видимому, недостаточным удалением структурообразующего агента с внутренней поверхности катализатора. При увеличении температуры прокаливании

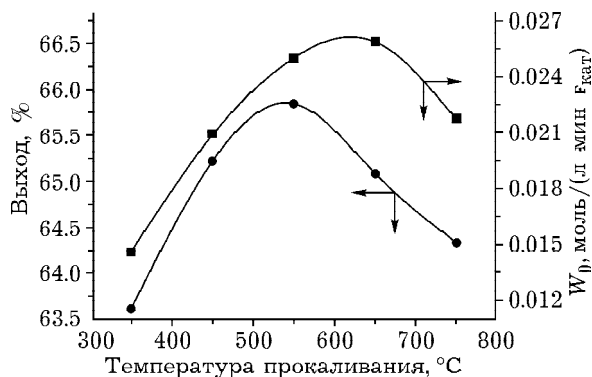


Рис. 8. Зависимость выхода глицидола (степень превращения пероксида водорода 70 %) и начальной скорости образования глицидола от температуры прокаливании титансодержащего цеолита.

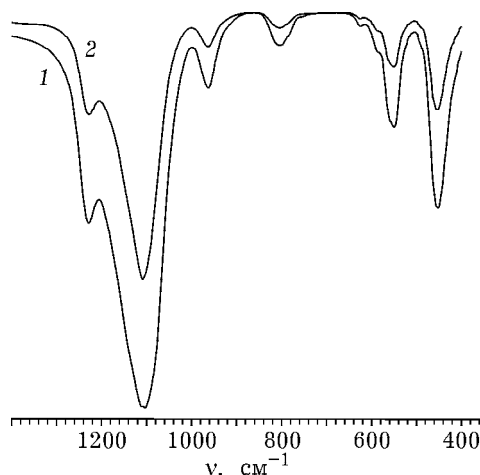


Рис. 9. ИК-спектры образцов катализатора, полученного прокаливанием при 550 (1) и 750 °С (2).

повышается выход целевого продукта, однако при температурах более 550 °С вновь наблюдается уменьшение выхода глицидола. Последнее обусловлено фазовыми переходами в структуре катализатора, которые приводят к его частичному разрушению с образованием неактивной формы TiO_2 — рутила.

Кроме того, уменьшение количества тетракоординированного титана также подтверждается данными, полученными ИК-спектроскопией. На рис. 9 представлены ИК-спектры образцов катализатора, прокаленного при 550 и 750 °С. Снижение интенсивности полосы в области 960 см^{-1} для второго образца свидетельствует об уменьшении количества титана, включенного в кристаллическую решетку цеолита.

Кроме того, с увеличением температуры прокаливании наблюдается образование агломератов за счет срастания частиц одной или несколькими гранями.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ полученных результатов исследования стадий приготовления титансодержащего цеолита позволил определить оптимальные условия синтеза титансодержащего цеолита: начальное молярное соотношение тетрабутоксититан : тетраэтоксисилан равно 0.04–0.06; молярное соотношение тетрапропиламмоний гидроксид : тетраэтоксисилан – 0.25–0.5; температура и длительность гидротермальной об-

работки, проводимой при перемешивании, 170 °С и 40–60 ч соответственно. Процесс промывки титансодержащего цеолита целесообразно осуществлять либо деминерализованной водой, либо метиловым спиртом. Температура прокаливания – 550 °С.

Полученные при этих условиях образцы титансодержащего цеолита обладают высокой каталитической активностью и могут быть рекомендованы для промышленного применения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Лебедев Н. Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Химия, 1975. 733 с.
- 2 Данов С. М., Сулимов А. В., Федосов А. Е. // Катализ в пром-сти. 2007. № 6. С. 13.
- 3 Tuel A. // Catal. Lett. 1998. Vol. 51. P. 59–63.
- 4 Промышленный катализ в лекциях: № 1, 2005. / Под ред. проф. А. С. Носкова. М.: Калвис, 2005. 128 с.
- 5 Ding Y., Gao Q., Wang B., Li G., Yan L. // J. Porous Materials. 2005. No. 12. P. 131–141.
- 6 Хазин Л. Г. Двухокись титана. 2-е изд. Л.: Химия, 1970.