

На правах рукописи



Юркова Людмила Леонидовна

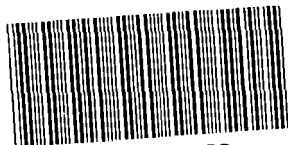
**СУЛЬФАТИРОВАННЫЕ И ФТОРИРОВАННЫЕ ОКСИДЫ МЕТАЛЛОВ III
И IV ГРУПП КАК ТВЕРДЫЕ СУПЕРКИСЛОТНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ
В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ**

Специальность 02.00.03 – органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

30 МАЯ 2013



005060679

Черноголовка 2013

Работа выполнена в Лаборатории новых синтетических методов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физиологически активных веществ Российской академии наук (ИФАВ РАН).

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор ЛЕРМОНТОВ Сергей Андреевич

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, зав. лабораторией органической и супрамолекулярной фотохимии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химической физики Российской академии наук (ИПХФ РАН) БУДЫКА Михаил Федорович;

кандидат химических наук, зав. лабораторией синтеза физиологически активных веществ Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физиологически активных веществ Российской академии наук СОКОЛОВ Владимир Борисович

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН).

Защита диссертации состоится « 25 » июня 2013 г. в 16⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 002.102.01 при ИФАВ РАН по адресу: 142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Северный проезд, д. 1.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ИФАВ РАН.

Автореферат разослан « 17 » *июня* 2013 года.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук



С.В. Афанасьева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Современные технологические процессы требуют получения новых материалов и создания кислотных катализаторов с высокой активностью, обладающих комплексом уникальных свойств. Применение более эффективных катализаторов позволяет разрабатывать новые пути синтеза необходимых химических продуктов из доступного и дешевого сырья по практически важным реакциям, которые зачастую неосуществимы без их участия.

В традиционных промышленных процессах кислотного катализа обычно используют минеральные кислоты. Низкая стоимость данных катализаторов не компенсирует издержки на изготовление коррозионно-стойких установок и проблемы с их транспортировкой, эксплуатацией и утилизацией. Переход к гетерогенным катализаторам позволил бы не только отказаться от агрессивной минеральной кислоты, но и увеличить диапазон рабочих температур, а также обеспечить стойкость катализатора.

Одним из перспективных гетерогенных катализаторов для осуществления кислотных превращений являются твердые суперкислоты, среди которых наибольшее распространение получили сульфатированные диоксиды титана и циркония. Они характеризуются большей кислотностью, чем концентрированная H_2SO_4 . Основными достоинствами таких систем являются их термическая стабильность, высокая каталитическая активность и легкость регенерации. В настоящее время в мировой литературе опубликованы результаты применения этого класса катализаторов в нефтехимии и практически нет данных об использовании твердых суперкислот в органическом синтезе. Исследованы в основном реакции димеризации этилена в бутены, дегидратации спиртов до алкенов и дезалкилирования алкилбензолов на примере кумола. Поиск новых суперкислот, которые были бы эффективны, дешевы и доступны, является важной и актуальной проблемой органического и нефтехимического синтеза.

Цель работы. Основной задачей настоящей работы является синтез твердых суперкислотных катализаторов и использование их в не изученных ранее реакциях органического синтеза и в промышленно важных процессах с применением кислотного катализа, а также изучение структуры и свойств модифицированных оксидов металлов.

Научная новизна и практическая значимость. Нами синтезированы твердые суперкислоты на основе сульфатированных и фторированных оксидов алюминия, циркония, титана и олова. Показана возможность их применения в ряде модельных реакций с целью последующего внедрения в важные промышленные технологические процессы, например синтеза биодизельного топлива или ожижения газообразного топлива в жидкое. Определены условия и факторы, влияющие на активность катализатора, отработаны методики синтеза катализаторов и проведена сравнительная характеристика физико-химических свойств суперкислот, полученных разными методами.

Полученные результаты диссертационной работы могут найти практическое применение в органическом и нефтехимическом синтезе, особенно при получении жидких видов топлива из возобновляемого сырья. Кроме того, химия суперкислот открывает новые возможности и подходы к изучению реакционной способности соединений различных классов как в лабораторных условиях, так и в промышленной химии.

Апробация работы. Результаты работы были представлены и обсуждены на XIV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2007» (Москва, 2007 г.), X Международной конференции по химии и физикохимии олефинов (Волгоград, 2009 г.), XII Международной научно-технической конференции «Наукоемкие химические технологии-2010» (Иваново-Суздаль, 2010 г.), Международной конференции по химической технологии ХТ'12 (Москва, 2012 г.)

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 38 публикаций, из них 9 статей в рецензируемых журналах.

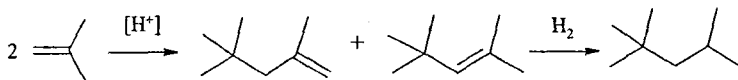
Объем и структура работы. Диссертация изложена на 115 страницах машинописного текста, содержит 28 рисунков. Работа состоит из введения, обзора литературных данных, обсуждения результатов собственного исследования, экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 87 ссылок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Олигомеризация алкенов

1.1. Олигомеризация изобутена

Изооктан является одним из наиболее важных и экологически безопасных компонентов современных бензинов, поэтому первым объектом нашего исследования стал изобутен, который является исходным соединением для получения изооктана. Реакция димеризации изобутена даёт смесь изооктенов, в результате последующего гидрирования которой получается изооктан.



Нами были синтезированы олигомеры изобутена в проточном реакторе при различной температуре (от 18 до 180 °С) при атмосферном давлении. В качестве катализатора использовали диоксид олова, обработанный 0.3 молярным (0.3M SO₄/SnO₂) и 3 молярным (3M SO₄/SnO₂) растворами серной кислоты.

Для сравнения и изучения влияния концентрации кислоты на активность катализатора были взяты различные концентрации сульфата на носителе. Полученные результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1. Содержание продуктов олигомеризации изобутена при катализе системами $0.3M SO_4/SnO_2$ и $3M SO_4/SnO_2$.

№	Температура, °C		Конверсия, %		Селективность, %						
	T ₁	T ₂	0.3M SO ₄ /SnO ₂	3M SO ₄ /SnO ₂	0.3M SO ₄ /SnO ₂			3M SO ₄ /SnO ₂			
					C ₈	C ₁₂	C ₁₆	C ₈	C ₁₂	C ₁₆	
1	600	18	-	-	2	68	30	-	-	-	
2		120	53	-	48	48	4	48	49	3	
			65								
			70								
3		150	90	88	57	42	1	53	42	5	
			90								
			90								
4		180	62	-	73	27	0	56	42	2	
			80								
5		210	-	-	-	-	-	-	-	-	
6		150 ^a	-	-	61	37	2	-	-	-	
7		150 ^b	-	-	53	45	2	-	-	-	
8		500	150	80	84	54	44	2	61	38	1
				60	90						
	-			50							
9	400	150	75	83	60	39	1	56	42	2	
			50	73							

Примечание. Здесь и далее в таблицах приведены усредненные каталитические результаты 2-4-х экспериментов; символ «-» означает, что эксперимент не проводился или конверсия не определялась; T₁ – температура отжига катализатора; T₂ – температура реакции
^a – изобутилен насыщен парами воды; ^b – регенерированный катализатор.

Как видно из представленной таблицы, при температуре 18 °C (опыт 1 для $0.3M SO_4/SnO_2$) селективность по углеводородам C₈ + C₁₂ составила 70%. Повышение температуры до 120 °C привело к повышению селективности по продуктам C₈ и C₁₂ до 96% при их соотношении 50 : 50 (опыт 2 для обоих катализаторов). При проведении реакции при 150 °C селективность по олигомерам C₈ + C₁₂ достигала 98-99% при соотношении продуктов C₈ : C₁₂ = 60 : 40 (опыт 3 для обоих катализаторов). В условиях дальнейшего повышения температуры (до 180 °C) содержание углеводородов C₈

увеличивалось до 73% при практическом отсутствии тетрамеров C_{16} (опыт 4 для $0.3M SO_4/SnO_2$). При $210\text{ }^\circ C$ реакция прекращалась (опыт 5), вероятно, из-за осмоления катализатора.

Прокаливание катализатора при других температурах – 500 и $400\text{ }^\circ C$ – значительного влияния на состав и выход продуктов не оказывало (опыты 8 и 9). Следует отметить, что в присутствии паров воды при температуре реакции $150\text{ }^\circ C$ соотношение продуктов не изменилось (опыт 6).

Катализатор легко подвергается регенерации путем повторного прокаливания в токе сухого воздуха и после неё не теряет активности (опыт 7). Исходя из представленных данных, можно заметить, что изменение температуры позволяет варьировать соотношение продуктов C_8 , C_{12} и C_{16} в реакционной смеси.

Полученные закономерности – увеличение содержания димеров C_8 и уменьшение содержания тримеров C_{12} и тетрамеров C_{16} при повышении температуры реакции, возможно, объясняются тем, что при прохождении изобутена через катализатор при низкой температуре некоторая часть жидких продуктов остаётся на поверхности и взаимодействует с очередной порцией исходного алкена с образованием тяжелых фракций. Когда температура реакции превышает температуру кипения продуктов, последние в газообразной форме «проскакивают» через слой катализатора, не вступая в последующую олигомеризацию.

Как оказалось, такие закономерности в целом сохраняются и при использовании каталитической системы $3M SO_4/SnO_2$, а соотношение продуктов олигомеризации остаётся практически одинаковым для обеих систем; также не было обнаружено заметной разницы в каталитической активности катализаторов.

С целью изучения свойств данных катализаторов нами были проведены исследования параметров поверхности образцов. Величины удельной площади поверхности образцов $0.3M SO_4/SnO_2$ и $3M SO_4/SnO_2$ определяли методом низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ). Мы нашли, что

повышение температуры прокаливания с 400 до 600 °С приводит к увеличению площади поверхности для обоих образцов с 50 до 100 м²/г.

Эксперименты по изучению десорбции пиридина методом термогравиметрического анализа (ТГА) позволили определить общее количество кислотных (льюисовских и брэнстедовских) центров на поверхности катализатора. Образцы 0.3М SO₄/SnO₂ и 3М SO₄/SnO₂ прокаливали в вакууме, после охлаждения насыщали парами пиридина, результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2. Потеря массы образцов SO₄/SnO₂, прокаленных при различной температуре.

Катализатор	Температура предварительного кальцинирования образца, °С	Масса пиридина, мг/г	Мг-экв пиридина /г катализатора
0.3М SO ₄ /SnO ₂	400	98.80	1.26
	500	61.87	0.78
	600	15.20	0.19
3М SO ₄ /SnO ₂	400	79.77	1.0
	500	51.09	0.65
	600	13.53	0.17

Оказалось, что в диапазоне температур 400–550 °С происходит резкое уменьшение массы образцов, соответствующее десорбции пиридина с сильнокислотных центров. Кроме того, видно, что наибольшее количество кислотных центров активируется на обоих катализаторах (3М SO₄/SnO₂ и 0.3М SO₄/SnO₂) при температуре прокаливания 400 °С. Чистый диоксид олова практически не адсорбирует пиридин, что говорит об отсутствии сильных кислотных центров на его поверхности.

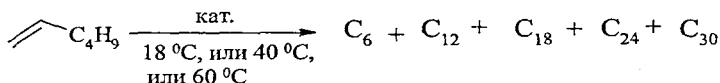
Методом ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина было показано, что на поверхности катализаторов присутствуют кислотные центры как льюисовского, так и брэнстедовского типа.

Сила кислотных центров (функция кислотности Гаммета (H_0)) образцов 3М SO₄/SnO₂ и 0.3М SO₄/SnO₂ была определена путем титрования

индикаторами Гаммета в сульфурилхлориде. Оказалось, что значение H_0 исследуемых образцов существенным образом зависит от температуры прокаливания. Результаты титрования при использовании 2,4,6-тринитротолуола ($H_0 = -16.04$) в качестве индикатора показали, что наиболее сильные кислотные центры ($H_0 \leq -16.04$) присутствуют в образцах 0.3М SO_4/SnO_2 , прокаленных при 600 °С; в образцах, прокаленных при 500 °С, находятся в диапазоне $-16.04 < H_0 < -11.99$; а у образцов, прокаленных при 400 °С, суперкислотных центров не найдено.

1.2. Олигомеризация гекс-1-ена

Гекс-1-ен и циклогексен существенно менее склонны к олигомеризации по сравнению с изобутоном, поэтому было решено изучить действие твердых суперкислот на эти субстраты. Оказалось, что такие алкены также вступают в реакцию олигомеризации. Олигомеризацию гекс-1-ена проводили в присутствии твердых суперкислот при температурах 18, 40 и 60 °С. Реакция протекала по двум направлениям: первое – миграция концевой двойной связи с образованием гекс-2-ена и гекс-3-ена; второе – образование димеров и тримеров.



Продукты олигомеризации гекс-1-ена анализировали методами ГЖХ и хромато-масс-спектрометрии, а также спектроскопии ЯМР ^1H . В спектрах ЯМР ^1H сравнивали сигналы протонов группы $\text{CH}_2=\text{CH-R}$ исходного гекс-1-ена и группы $\text{CH}=\text{CH}$ продуктов.

В качестве суперкислотных катализаторов были использованы сульфатированные оксиды Al_2O_3 , SnO_2 , TiO_2 и ZrO_2 (сульфатированный ZrO_2 получали осаждением из водного раствора $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ при разных pH, цифра в обозначении образца соответствует pH среды при осаждении ZrO_2).

На первой стадии работы была определена активность различных катализаторов в реакции с участием терминальной двойной связи. Наиболее активными оказались образцы 0.3M SO₄/SnO₂, SO₄/ZrO₂ (Z-7, Z-9), а также 10% Fe₂(SO₄)₃/Al₂O₃, под действием которых сигналы протонов винильной группы CH₂=CH исчезали количественно при температуре реакции 60 °С (табл. 4, опыты 2, 7, 9 и 10). При комнатной температуре реакция протекала с небольшим выходом (опыты 1–3).

Чистые носители – Al₂O₃, TiO₂, SnO₂, ZrO₂ – не проявляли каталитической активности в данном процессе.

Таблица 4. Превращение терминальной двойной связи в гекс-1-ене на твердых суперкислотах ^a.

№	Катализатор	Конверсия при 18 °С, %	Конверсия при 60 °С, %
1	SO ₄ /Al ₂ O ₃	5	4.3
2 ^b	0.3M SO ₄ /SnO ₂	0	65/(100)
3	SO ₄ /TiO ₂	6	62
4	5% NiSO ₄ /Al ₂ O ₃	-	62
5	5% NiSO ₄ /SnO ₂	-	81
6	5% Fe ₂ (SO ₄) ₃ /SnO ₂	-	44
7	10% Fe ₂ (SO ₄) ₃ /Al ₂ O ₃	-	100
8	10% Fe ₂ (SO ₄) ₃ /SnO ₂	-	45
9	Z-9	-	100
10	Z-7	-	100

^a – все катализаторы предварительно прокаливали в токе сухого воздуха при 600 °С в течение двух часов; ^b – количественный эксперимент.

Следующим этапом работы стало определение влияния температуры прокаливания катализатора на его активность и на состав образующихся продуктов. С этой целью образцы наиболее активных катализаторов прокаливали при 400, 500 и 600 °С, после чего проводили реакцию олигомеризации гекс-1-ена и определяли состав и строение продуктов методами ¹H ЯМР, ГЖХ и хромато-масс-спектрометрии. Результаты приведены в табл. 5.

Таблица 5. Конверсия гекс-1-ена в зависимости от температуры прокаливания катализатора.

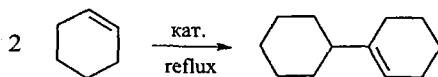
№	Катализатор	T ₁ , °C	t, ч	T ₂ , °C	Конверсия, %	Содержание C ₆₋₃₀ , %					
						C ₆	C ₁₂	C ₁₈	C ₂₄	C ₃₀	
1	0.3M SO ₄ /SnO ₂	600	1	комн	75	45	32	18	5	0	
2			24	комн	100	26	47	21	5	1	
3			1	60		22	52	22	4	0	
4		500	400	1	комн	57	-	-	-	-	
5				24	комн	100	41	46	12	1	0
6				1	60		31	54	14	1	0
7		400	400	1	комн	14	-	-	-	-	
8				24	комн	27	-	-	-	-	
9				1	60	34	78	13	8	1	0
10	3M SO ₄ /SnO ₂	600	1	комн	71	60	30	10	0	0	
11			24	комн	100	28	54	14	4	0	
12			1	60		29	47	19	5	0	
13		500	400	1	комн	100	57	32	10	1	0
14				1	40		27	57	14	2	0
15				1	60		22	61	15	2	0
16		400	400	1	комн	37	79	14	6	1	0
17				24	комн	100	-	-	-	-	-
18				1	60		41	44	14	1	0
19	10% Fe ₂ (SO ₄) ₃ /Al ₂ O ₃	600	1	комн	51	44	26	23	7	0	
20			24	комн	100	31	36	25	8	0	
21			1	60		30	38	26	6	0	
22		500	400	1	комн	57	43	31	21	5	0
23				1	40	100	30	45	24	1	0
24				1	60		42	34	17	5	2
25		400	400	1	комн	68	23	36	31	9	1
26				24	комн	100	14	41	28	12	5
27				1	60		16	44	30	8	2
28	Z-7	600	1	40	100	18	49	24	7	2	
29	Z-9	600	1	40	100	13	45	26	10	4	

Из данных табл. 5. видно, что температура прокаливания катализатора влияет на его активность. Как правило, образцы, прокаленные при температурах 500 и 600 °C, более активны по сравнению с образцами, прокаленными при более низкой (400 °C) температуре.

1.3. Димеризация циклогексена

Найдено, что циклогексен также вступает в реакцию димеризации под действием твердых суперкислот при 83 °С. Наиболее активным катализатором оказался 0.3M SO₄/SnO₂: выход циклогексилциклогекс-1-ена составил 43%. Остальные катализаторы проявили меньшую активность.

Образование димера подтверждено методом ГЖХ-анализа, а также методом спектроскопии ЯМР ¹H.



1.4. Реакция олигомеризации под действием фторированных катализаторов

Кислотность сульфатированных оксидов металлов обусловлена сильным электрооакцепторным эффектом группы SO₄²⁻. Однако, связь Me-O-S легко подвергается гидролизу, что может делать катализатор чувствительным к присутствию влаги. Одним из альтернативных методов кислотной модификации поверхности оксидов может быть использование вместо сульфатов менее гидролизуемых фторидов.

Фторированные образцы были получены обработкой оксидов олова, алюминия, титана и циркония водным раствором фторида аммония разной концентрации, а именно 0.5 молярным (0.5M NH₄F/M_xO_x), 2 молярным (2M NH₄F/M_xO_x) и 5 молярным (5M NH₄F/M_xO_x) раствором NH₄F.

Эти катализаторы были исследованы в реакциях олигомеризации гекс-1-ена, циклогексена и изобутена.

Образцы диоксида циркония и титана, модифицированные фторидом аммония, оказались неактивными, а диоксид олова проявил незначительную активность в реакциях олигомеризации алкенов. Наиболее активным оказался оксид алюминия, обработанный фторидом аммония (NH₄F/Al₂O₃).

Полученные результаты с использованием $\text{NH}_4\text{F}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в реакции олигомеризации гекс-1-ена представлены в табл. 6.

Таблица 6. Олигомеризация гекс-1-ена над $\text{NH}_4\text{F}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

№	Катализатор	t, ч	T ₂ , °C	Конверсия, %	Содержание C ₆₋₃₀ , %				
					C ₆	C ₁₂	C ₁₈	C ₂₄	C ₃₀
1	0.5M $\text{NH}_4\text{F}/\text{Al}_2\text{O}_3$	1	20	46	-	-	-	-	-
		2	20	52	-	-	-	-	-
		24	20	100	35	27	27	9	2
2	2M $\text{NH}_4\text{F}/\text{Al}_2\text{O}_3$	1	20	58	-	-	-	-	-
		2	20	72	-	-	-	-	-
		24	20	100	35	26	26	8	5
3	5M $\text{NH}_4\text{F}/\text{Al}_2\text{O}_3$	1	20	25	-	-	-	-	-
		2	20	32	-	-	-	-	-
		24	20	100	37	25	26	8	4

Из данных табл. 6 видно, что в течение первого часа работы при комнатной температуре наибольшей каталитической активностью обладает образец Al_2O_3 , обработанный двухмолярным водным раствором NH_4F , конверсия гекс-1-ена при этом составила 58%. После 24 часов работы катализатора при комнатной температуре все образцы фторированного оксида алюминия показали количественную конверсию гекс-1-ена, что позволяет сделать вывод о незначительном влиянии концентрации фторид-ионов на активность катализатора.

Следующей реакцией, в которой был исследован новый катализатор, стала димеризация циклогексена. Процесс проводили при кипячении реагента над 2M $\text{NH}_4\text{F}/\text{Al}_2\text{O}_3$, выход продукта составил 32%, что несколько меньше по сравнению с выходом в присутствии сульфатированного оксида олова.

Олигомеризация изобутена была изучена при нормальном давлении и температуре 150 °C. В присутствии 2M $\text{NH}_4\text{F}/\text{Al}_2\text{O}_3$ конверсия изобутена составила 90% после 2 часов и 87% после 4 часов работы катализатора, а соотношение олигомеров (в %) $C_8 : C_{12} : C_{16} = 46 : 46 : 8$.

В ИК-спектрах пиридина, нанесенного на фторированные образцы Al_2O_3 , обнаружены два типа кислотных центров – льюисовские и брэнстедовские.

Из сопоставления данных по величинам удельной площади поверхности ($S_{уд}$) образцов чистого носителя и NH_4F/Al_2O_3 с различной концентрацией фторида (табл. 7) видно, что $S_{уд}$ образцов практически не отличаются друг от друга.

Таблица 7. Удельная площадь поверхности фторированного оксида алюминия.

№	Образец	$S_{уд}, м^2/г$
1	Al_2O_3	148
2	$0.5M NH_4F/Al_2O_3$	143
3	$2M NH_4F/Al_2O_3$	151
4	$5M NH_4F/Al_2O_3$	120

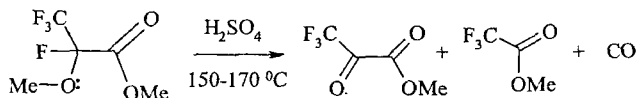
Сила кислотных центров $2M NH_4F/Al_2O_3$ была определена путем титрования индикаторами Гаммета в сульфурилхлориде. Оказалось, что значение H_0 существенным образом зависит от температуры прокаливания катализатора. При исследовании образца $2M NH_4F/Al_2O_3$, прокаленного при $600\text{ }^\circ C$, было найдено, что для него $-13.75 < H_0 < -12.7$. Этот же образец, прокаленный при $400\text{ }^\circ C$, не обладал суперкислотными свойствами, а при прокаливании катализатора при температуре $500\text{ }^\circ C$ его кислотность была ниже, чем -12.7 . Такая оценка кислотности позволяет рассматривать фторированные образцы Al_2O_3 , прокаленные при $600\text{ }^\circ C$, как соединения, обладающие суперкислотными свойствами.

2. Синтез метилтрифторпирувата

Для исследования твердых суперкислот в синтезе фторорганических соединений в качестве примера был выбран синтез метилового эфира трифторпирувиноградной кислоты.

В соответствии с литературными данными, превращение эфиров алкокситетрафторпропионовой кислоты в трифторпирувиноградную кислоту

происходит при кислотном катализе в очень жестких условиях (3.8 моль концентрированной серной кислоты на 1 моль исходного эфира при температуре 150–170 °С).



Реакцию проводили в стальном автоклаве при 150 °С в присутствии твердых суперкислотных катализаторов, которые были предварительно прокалены при 500 °С в течение 7 часов в токе сухого воздуха. Результаты эксперимента представлены в табл. 8.

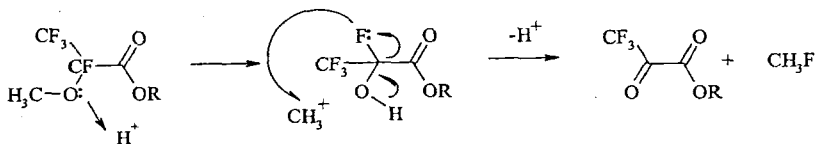
Таблица 8. Выход метилтрифторировата.

№	Катализатор	Выход, %
1	Al ₂ O ₃	0
2	5% NiSO ₄ /Al ₂ O ₃	18
3	10% NiSO ₄ /Al ₂ O ₃	29
4	20% NiSO ₄ /Al ₂ O ₃	16
5	1M (NH ₄) ₂ SO ₄ /TiO ₂	88
6	1M (NH ₄) ₂ SO ₄ /Al ₂ O ₃	28
7	2% Fe ₂ (SO ₄) ₃ /Al ₂ O ₃	63
8	5% Fe ₂ (SO ₄) ₃ /Al ₂ O ₃	58
9 ^a	5% Fe ₂ (SO ₄) ₃ /Al ₂ O ₃	95
10	10% Fe ₂ (SO ₄) ₃ /Al ₂ O ₃	35
11	20% Fe ₂ (SO ₄) ₃ /Al ₂ O ₃	46
12 ^b	5% Fe ₂ (SO ₄) ₃ /Al ₂ O ₃	54

^a – температура реакции 180 °С; ^b – регенерированный катализатор.

Видно, что наибольшую активность в данной реакции при температуре 150 °С проявил SO₄/TiO₂ (опыт 5). Высокоактивным также оказался Fe₂(SO₄)₃/Al₂O₃ – выход продукта 60% (опыты 7, 8), а присутствии регенерированного катализатора выход составил 54% (опыт 12). Остальные катализаторы показали меньшую активность. При температуре 180 °С выход продуктов реакции оказался выше, чем при 150 °С (опыты 8 и 9). Чистый Al₂O₃ не проявил каталитической активности.

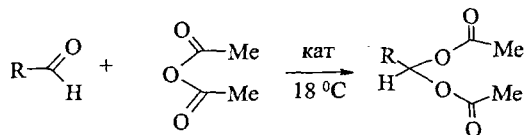
Обнаружено, что при использовании твердых суперкислотных катализаторов в данной реакции основным продуктом также является метилтрифторпируват, однако в качестве газообразного продукта выделяется не CO, а метилфторид CH₃F.



Таким образом, замена катализатора изменила направление деструкции исходного соединения, хотя основной продукт остался тем же.

3. Синтез ацилалей

Следующая из изученных реакций – синтез 1,1-ацилалей из соответствующих альдегидов. Твердые суперкислоты эффективно катализируют реакцию получения ацилалей уже при комнатной температуре, причем целевые продукты образуются, как правило, с высоким выходом. Результаты экспериментов приведены в табл. 9.



Прокаленный катализатор добавляли к смеси альдегида и уксусного ангидрида при комнатной температуре, обычно реакция сопровождалась разогреванием и заканчивалась в течение 10 – 15 минут. В качестве катализатора были использованы NiSO₄/Al₂O₃, NiSO₄/SnO₂, Fe₂(SO₄)₃/SnO₂, Fe₂(SO₄)₃/Al₂O₃, SO₄/SnO₂, SO₄/TiO₂, 2M NH₄F/Al₂O₃. Следует отметить, что чистые Al₂O₃, TiO₂, SnO₂ каталитической активности не показали.

Таблица 9. Результаты реакции между карбонильными соединениями и уксусным ангидридом^a.

№	R	Катализатор	RCOH: Ac ₂ O (мол.)	Выход, %
1	C ₆ H ₅	5% NiSO ₄ /Al ₂ O ₃	1 : 1	0
2	-//-	5% NiSO ₄ /SnO ₂	1 : 1	0
3	-//-	20% NiSO ₄ /Al ₂ O ₃	1 : 1	0
4	-//-	5% Fe ₂ (SO ₄) ₃ /SnO ₂	1 : 1	100
5	-//-	10% Fe ₂ (SO ₄) ₃ /Al ₂ O ₃	1 : 1	100
6	-//-	SO ₄ /TiO ₂	1 : 1	100
7	-//-	0.3M SO ₄ /SnO ₂	1 : 1	100
8	-//-	3M SO ₄ /SnO ₂	1 : 1	100
9 ^b	-//-	0.3M SO ₄ /SnO ₂	1 : 1	100
10	<i>n</i> -C ₃ H ₇	0.3M SO ₄ /SnO ₂	1 : 1	100
11	4-FC ₆ H ₄	0.3M SO ₄ /SnO ₂	1 : 1	89
12	4-CH ₃ C ₆ H ₄	0.3M SO ₄ /SnO ₂	1 : 1	81
13	4-CH ₃ C ₆ H ₄	0.3M SO ₄ /SnO ₂	1 : 5	88
14	<i>транс</i> - C ₆ H ₅ CH=CH	0.3M SO ₄ /SnO ₂	1 : 1	91
15	3-NO ₂ C ₆ H ₄	0.3M SO ₄ /SnO ₂	1 : 1	73
16	3-NO ₂ C ₆ H ₄	0.3M SO ₄ /SnO ₂	1 : 5	99
17	CH ₃ COCH ₃	0.3M SO ₄ /SnO ₂	1 : 1	следы
18	C ₆ H ₅	2M NH ₄ F/Al ₂ O ₃	1 : 1	100

^a – все катализаторы прокаливали два часа при 600 °С в токе сухого воздуха непосредственно перед реакцией; ^b – регенерированный катализатор

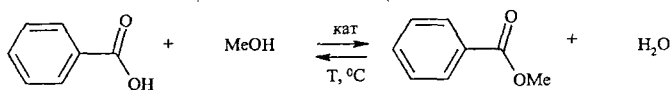
В качестве карбонильной компоненты были изучены бензальдегид, масляный альдегид, 4-фторбензальдегид, коричный альдегид, 3-нитробензальдегид и *n*-толуиловый альдегид. Оказалось, что в реакцию вступают как ароматические, так и алифатические альдегиды, а ацетон оказался существенно менее реакционноспособным.

В большинстве случаев высокий выход ацилалей достигается уже при молярном соотношении альдегид : уксусный ангидрид = 1:1; менее активный *m*-нитробензальдегид количественно превращается в ацилаль при

соотношении реагентов 1:5 (опыт 16). Следует отметить, что абсолютно неактивным катализатором оказался нанесенный сульфат никеля (опыты 1, 2, 3), что необычно, учитывая его крайне высокую кислотность ($H_0 \approx -14.5$). Регенерированный катализатор $0.3M SO_4/SnO_2$ (опыт 9) сохраняет свою высокую активность.

Таким образом, сульфатированные оксиды алюминия, титана, олова и фторированный оксид алюминия являются эффективными катализаторами реакции образования ацилалей из альдегидов.

4. Этерификация бензойной кислоты метанолом



Реакцию этерификации бензойной кислоты (БК) метанолом в присутствии твердофазного катализатора исследовали при разной температуре и в широком диапазоне соотношений кислота : спирт. Реакционную смесь анализировали методом ЯМР ^1H по соотношению сигналов протонов группы CH_3O (3.9 м. д.) и протонов в *мета*- и *пара*-положениях фенильного кольца (7.2–7.5 м. д.).

Результаты приведены в табл. 10. Из представленных данных видно, что эксперименты с применением кислотных катализаторов – 5% $\text{NiSO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$, $0.3M SO_4/SnO_2$ (опыты 1, 2) – при 150°C приводят к получению метилбензоата (МБ) с выходом 70–75% при соотношении БК : $\text{MeOH} = 1 : 10$. Однако при применении Al_2O_3 , который не обладает суперкислотными свойствами, также образуется продукт с хорошим выходом 75% (опыт 3). Оказалось, что даже в отсутствие катализатора реакция протекает при 150°C , причем выход эфира составляет 64% (опыт 4), что не намного меньше, чем в присутствии кислотных катализаторов. В результате более подробного исследования это факта обнаружено, что при повышении температуры реакции со 150 до 220°C увеличивается выход метилбензоата с 64 до 100%

(опыты 5–8). Аналогичная реакция с этанолом протекала с меньшим выходом эфира (опыт 10). Следует отметить, что количественный выход продукта наблюдается даже при молярном соотношении БК : MeOH = 1 : 3 (опыт 7), а при соотношении 1 : 1 обратимая реакция протекает на 78% (опыт 8). Прибавление воды незначительно снижает выход продукта (опыт 9). Таким образом, реакция этерификации бензойной кислоты метанолом при повышенных температурах протекает без катализатора.

Таблица 10. Реакция бензойной кислотой со спиртами

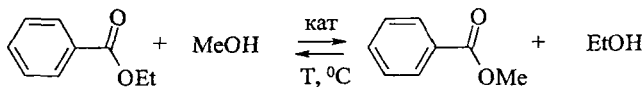
№	БК:РОН (мол.)	R	T, °C	t, ч	Катализатор	Конверсия, %
1	1:10	Me	150	7	5% NiSO ₄ /Al ₂ O ₃	70
2	1:10	Me	150	7	0.3M SO ₄ /SnO ₂	76
3	1:10	Me	150	7	Al ₂ O ₃	75
4	1:10	Me	150	5	-	64
5 ^a	1:10	Me	220	5	-	100/(61)
6	1:5	Me	220	5	-	100
7	1:3	Me	220	5	-	100
8	1:1	Me	220	5	-	78
9	1:10	Me ^b	220	5	-	92
10	1:10	Et	220	5	-	76

^a – препаративный выход метилбензоата; ^b – в реакцию вводили 95%-ный водный MeOH.

5. Переэтерификация этилбензоата метанолом

При изучении реакции каталитической переэтерификации этилбензоата под действием метанола обнаружено, что в начальный период в реакционной смеси присутствуют протоны карбоновой кислоты, количество которых уменьшается по мере протекания реакции. Однако при высокой температуре эти протоны могут сами катализировать процесс, как минимум при неполной степени превращения.

С целью исключения влияния на реакцию кислотных протонов была исследована переэтерификация этилбензоата (ЭБ) метанолом.



Реакцию осуществляли в широком температурном интервале при различном соотношении реагентов как в присутствии, так и в отсутствие кислотных катализаторов (табл. 11).

Таблица 11. Переэтерификация этилбензоата метанолом.

№	ЭБ : MeOH (моль)	T, °C	t, ч	Катализатор	Конверсия, (%)
1	1:10	150	7	-	3.5
2	1:10	220	2	-	82
3	1:10	260	2	-	80
4	1:5	150	7	Al ₂ O ₃	57
5	1:10	220	2	Al ₂ O ₃	86
6	1:10	220	2	5% NiSO ₄ /Al ₂ O ₃	86
7	1:10	220	2	5% Fe ₂ (SO ₃) ₄ /Al ₂ O ₃	86

Анализ продуктов проводили методом ¹H ЯМР по соотношению сигналов протонов метильных групп $\underline{\text{CH}}_3 - \text{O}$ (3.9 м. д.) и $\underline{\text{CH}}_3 - \text{CH}_2 - \text{O}$ (1.4 м. д.).

Как видно, при молярном соотношении ЭБ : MeOH = 1 : 10 достигается 80–86%-ная степень превращения ЭБ в метилбензоат (МБ), соответствующая, по-видимому, положению равновесия обратимой реакции. Повышение температуры с 220 до 260 °C практически не изменяет выход метилбензоата (опыт 3). Присутствие кислотного катализатора (Al₂O₃) и твердых суперкислот – 5% NiSO₄/Al₂O₃, 5% Fe₂(SO₃)₄/Al₂O₃ – существенно не влияет на соотношение МБ и ЭБ в реакционной смеси.

Полученные нами результаты экспериментов по этерификации БК и переэтерификации ЭБ весьма необычны – реакции протекают с одинаковым выходом как в присутствии катализатора, так и в его отсутствие. Вероятно, причина этого связана со свойствами сильно нагретых спиртов. Важнейшие характеристики спиртов в области вблизи критической температуры

(например, константа диссоциации) мало изучены. Установлено лишь, что при сверхкритических температурах в спиртах (метаноле и этаноле) водородные связи в значительной степени сохраняются.

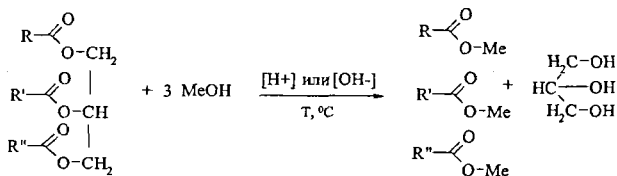
Известно, что вода вблизи критической температуры ($T_{\text{крит}} \text{ воды} = 374.1 \text{ } ^\circ\text{C}$) диссоциирована на 3 порядка больше, чем при комнатной температуре, а при нагревании выше $T_{\text{крит}}$ константа диссоциации воды на 9 порядков ниже, чем в обычных условиях.

Учитывая сходство в химическом строении воды и низших спиртов, можно предположить, что константа диссоциации спиртов также будет возрастать при приближении к критической температуре и уменьшаться при переходе через $T_{\text{крит}}$. Таким образом, метанол, нагретый до $220 \text{ } ^\circ\text{C}$, т.е. до температуры чуть ниже критической, сам служит источником катализирующих реакцию ионов H^+ .

Данные результаты очень важны и их следует учитывать при проведении кислотно-катализируемых реакций этерификации кислот спиртами и перэтерификации сложных эфиров.

6. Синтез биодизеля

Биодизельное топливо получают перэтерификацией растительных масел и жиров низшими спиртами, протекающей в условиях как щелочного, так и кислотного катализа.



Приведенные выше закономерности реакций перэтерификации и этерификации были применены для синтеза биодизельного топлива. Для этого были использованы две схемы проведения эксперимента: реакция перэтерификации подсолнечного масла (ПМ) без катализатора, которая

основывалась на данных, приведенных в разделе 7, и аналогичная реакция с участием твердых суперкислотных катализаторов.

Полученные данные (табл. 12) свидетельствуют о том, что при соотношении ПМ : метанол = 1 : 30 (что соответствует соотношению 1 : 10 для одноосновного сложного эфира) положение равновесия реакции достигается при 220 °С.

Таблица 12. Синтез биодизеля из подсолнечного масла и метанола.

№	ПМ: MeOH (мол.)	Катализатор	T, °C	t, ч	Содержание метиловых эфиров, %
1	1 : 10	-	220	5	33
2	1 : 30	-	220	5	88
3	1 : 30	-	260	5	77
4	1 : 30	-	170	5	0
5	1 : 30	-	180	5	0
6	1 : 42	-	220	5	95
7	1 : 30	0.3M SO ₄ /SnO ₂	170	5	41
8	1 : 30	0.3M SO ₄ /SnO ₂	180	5	100
9	1 : 30	10% Fe ₂ (SO ₄) ₃ /Al ₂ O ₃	170	5	31
10	1 : 30	10% Fe ₂ (SO ₄) ₃ /Al ₂ O ₃	180	5	100

Максимальное содержание метиловых эфиров высших кислот достигнуто при увеличении соотношения ПМ : MeOH до 1 : 42 (опыт 6). Их доля немного уменьшается при повышении температуры до 260 °С, а снижение температуры до 170 °С приводит к полному прекращению реакции (опыт 4).

При проведении синтеза биодизеля в присутствии кислотных катализаторов оказалось, что, в отличие от реакций этерификации и переэтерификации, наличие гетерогенного катализатора существенно ускоряет процесс, а применение некоторых сульфатированных оксидов позволяет существенно снизить температуру. Например, при 180 °С (температура смешения реагентов) в присутствии 10% Fe₂(SO₄)₃/Al₂O₃ и SO₄/SnO₂ в реакции образуются продукты с выходом 100% (опыты 8 и 10).

При температуре 170 °С катализаторы становятся существенно менее активными (опыты 7 и 9). Таким образом, присутствие суперкислотных катализаторов уже при 180 °С способствует образованию биодизеля с количественным выходом.

С учетом этих результатов можно разработать новые, более эффективные и экологичные методы синтеза биодизеля из растительных масел, а также из животных и отработанных кулинарных жиров.

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы твердые суперкислоты на основе сульфатированных и фторированных оксидов алюминия, титана, олова и циркония.
2. Найдены условия и факторы, влияющие на активность катализатора. Определены физико-химические свойства катализаторов – площадь удельной поверхности, количество и типы кислотных центров, кислотность (H_0).
3. Показана каталитическая активность твердых суперкислот в следующих химических превращениях: олигомеризация изобутена и гекс-1-ена, димеризация циклогексена, синтез ацилалей, получение метилтрифторпирувата, переэтерификация сложных эфиров и этерификация бензойной кислоты.
4. Впервые изучена олигомеризация изобутена под действием сульфатированного оксида олова. Найдено, что в зависимости от условий реакции можно варьировать выход углеводов C_8 , C_{12} и C_{16} . Установлено, что присутствие паров воды не влияет на процесс олигомеризации.
5. Изучена активность катализаторов 0.3M и 3M SO_4/SnO_2 , 10% $Fe_2(SO_4)_3/Al_2O_3$ в реакции олигомеризации гекс-1-ена, в которой наиболее активным катализатором оказался 0.3M SO_4/SnO_2 . Определены условия протекания реакции, а также выявлены

закономерности влияния температуры прокаливания на активность катализатора и на выход продуктов реакции.

6. Обнаружено, что циклогексен димеризуется под действием твердых суперкислот. Наиболее активным катализатором в данной реакции оказался 0.3M SO_4/SnO_2 .
7. Показано, что в присутствии твердых суперкислот можно эффективно получать фторорганические кетоны из фторированных простых эфиров, причем количество катализатора, необходимое для осуществления этого превращения, значительно меньше количества серной кислоты в традиционной методике синтеза.
8. Проведен синтез ацилалей из алифатических и ароматических альдегидов в присутствии суперкислот, как эффективных катализаторов превращения.
9. Обнаружено, что нетрадиционные реакционные среды, а именно, субкритический метанол, способствуют протеканию реакций этерификации и переэтерификации в отсутствие кислотного катализатора.
10. Установлено, что применение твердых суперкислот существенно снижает температуру процесса получения компонентов биодизельного топлива.

Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:

1. Лермонтов С.А., Ушакова (Юркова) Л.Л. Переэтерификация и этерификация субкритическим метанолом. Синтез биодизеля // Известия Академии Наук, серия химическая. 2008. № 1. С. 421 – 423.
2. Lermontov S.A., Ushakova (Yurkova) L.L., Kuryleva N.V. Green synthesis of methyltrifluoropyruvate catalyzed by solid superacids // J. Fluorine Chem. 2008. V. 129. P. 332 – 334.
3. Лермонтов С.А., Юркова Л.Л. Твердые суперкислоты - катализаторы

- синтеза ацилалей из альдегидов и уксусного ангидрида // Известия Академии Наук, серия химическая. 2008. № 12. С. 2510 – 2512.
4. Лермонтов С.А., Юркова Л.Л. Каталитическая и некаталитическая этерификация и перэтерификация субкритическим метанолом // Катализ в промышленности. 2009. № 2. С. 60 – 64.
 5. Юркова Л.Л., Иванов В.К., Лермонтов А.С., Шапорев А.С., Лермонтов С.А. Гидротермальный синтез и каталитические свойства суперкислотного сульфатированного диоксида титана // Журнал неорганической химии. 2010. Т. 55. № 5. С. 713 – 717.
 6. Юркова Л.Л., Лермонтов С.А., Казаченко В.П., Иванов В.К., Лермонтов А.С., Баранчиков А.Е., Васильева Л.П. Сульфатированный диоксид олова - высокоэффективный катализатор олигомеризации алкенов // Неорганические материалы. 2012. Т. 48. № 10. С. 1139 – 1146.
 7. Ivanov V.K., Baranchikov A.E., Kopitsa G.P., Lermontov A.S., Lermontov S.A., Yurkova L.L., Ivanova O.S., Rumyantseva M.N., Gubanova N.N., Sharp M., Pranzas P.K., Tretyakov Y.D., Vasilyeva L.P. pH Control of the structure, composition, and catalytic activity of sulfated zirconia // Journal of Solid State Chemistry. 2013. V. 198. P. 496 – 505.
 8. Лермонтов С.А., Малкова А.Н., Юркова Л.Л., Казаченко В.П., Иванов В.К., Баранчиков А.Е., Третьяков Ю.Д. Сульфатированный оксид алюминия в реакции олигомеризации гекс-1-ена и циклогексена // Наносистемы: Физика, Химия, Математика 2013. Т. 4. № 1. P. 113 – 119.
 9. Lermontov S.A., Yurkova L.L., Malkova A.N., Ivanov V.K., Baranchikov A.E., Vasilyeva L.P. Fluorinated metal oxide-assisted oligomerization of olefins. // Mendeleev Communications. 2013. V. 23. P. 110 – 112.
 10. Юркова Л.Л., Лермонтов С.А., Лермонтов А.С. Димеризация изобутилена на суперкислотных катализаторах // Международная конференция по органической химии «Химия соединений с кратными углерод-углеродными связями», г. Санкт-Петербург, 16–19 июня, 2008. С. 139.

11. **Юркова Л.Л.**, Лермонтов С.А., Лермонтов А.С. «Синтез олефинов на суперкислотных катализаторах» // X Международная конференция по химии и физикохимии олигомеров, Волгоград, 7–11 сентября 2009. С. 107.
12. **Юркова Л.Л.**, Малкова А.Н., Лермонтов С.А. Олигомеризация олефинов над фторированными катализаторами // Четвертая Международная конференция-школа по химии и физикохимии олигомеров, Казань, 30 мая–4 июня 2011 С. 93.
13. Третьяков Ю.Д., Лермонтов С.А., **Юркова Л.Л.**, Малкова А.Н., Иванов В.К., Баранчиков А.Е. Нанооксидные твердые суперкислоты как новые катализаторы в органическом синтезе // Международная конференция по химической технологии ХТ'12, Москва, 18–23 марта 2012. Т. 2. С. 10–12.
14. Иванов В.К., Баранчиков А.Е., Малкова А.Н., Лермонтов С.А. **Юркова Л.Л.** Твердые суперкислоты как катализаторы олигомеризации олефинов // XIV Международная научно-техническая конференция «Наукоемкие химические технологии-2012», Тула, 21–25 мая 2012. С. 310.

Сдано в печать 13.05.13. Подписано в печать 14.05.13. Формат 60x90 1/16
Объем 1,5 п. л. Заказ 91. Тираж 100

Отпечатано в типографии ИПХФ РАН
142432, Московская обл., г. Черноголовка, пр-т ак. Семенова, 5
Тел.: 8(49652)2-19-38