

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

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 « ___ » _____ 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.

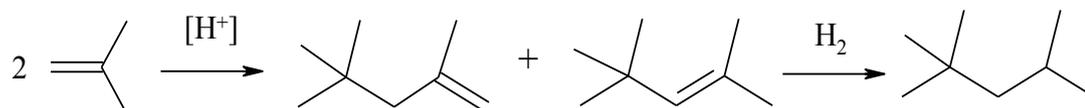
Объем и структура работы. Диссертация изложена на 115 страницах машинописного текста, содержит 28 рисунков. Работа состоит из введения, обзора литературных данных, обсуждения результатов собственного исследования, экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 87 ссылок.

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 SO₄/SnO₂ и 3M SO₄/SnO₂.

№	Температура, °С		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	88						
			90							
4		180	62	-	73	27	0	56	42	2
			80							
5		210	-	-	-	-	-	-	-	-
6	150 ^a	-	-	61	37	2	-	-	-	
7	150 ^б	-	-	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; ^б – регенерированный катализатор.

Как видно из представленной таблицы, при температуре 18 °С (опыт 1 для 0.3M SO₄/SnO₂) селективность по углеводородам C₈ + C₁₂ составила 70%. Повышение температуры до 120 °С 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 °С 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 °С) 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.

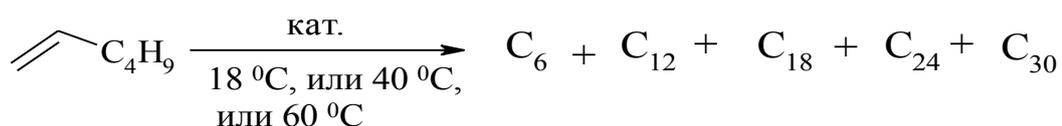
Методом ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина было показано, что на поверхности катализаторов присутствуют кислотные центры как льюисовского, так и брэнстедовского типа.

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 0.3M 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 изобутеном, 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 ^б	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; ^б – 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.

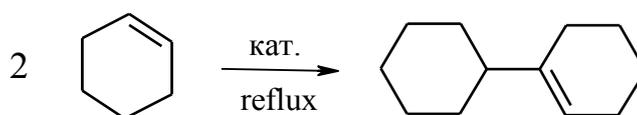
№	Катализатор	T_1 , °C	t , ч	T_2 , °C	Конверсия, %	Содержание C ₆₋₃₀ , %				
						C ₆	C ₁₂	C ₁₈	C ₂₄	C ₃₀
1	0.3M SO ₄ /SnO ₂	600	1	комн	75	45	32	18	5	0
2			24	комн	100	26	47	21	5	1
3			1	60		22	52	22	4	0
4		500	1	комн	57	-	-	-	-	-
5			24	комн	100	41	46	12	1	0
6			1	60		31	54	14	1	0
7		400	1	комн	14	-	-	-	-	-
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	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	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	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	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 электроноакцепторным 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_yO_x), 2 молярным (2M NH₄F/M_yO_x) и 5 молярным (5M NH₄F/M_yO_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 несущественном 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 %) $\text{C}_8 : \text{C}_{12} : \text{C}_{16} = 46 : 46 : 8$.

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 ($S_{\text{уд}}$) образцов чистого носителя и $\text{NH}_4\text{F}/\text{Al}_2\text{O}_3$ с различной концентрацией фторида (табл. 7) видно, что $S_{\text{уд}}$ образцов практически не отличаются друг от друга.

Таблица 7. Удельная площадь поверхности фторированного оксида алюминия.

№	Образец	$S_{\text{уд}}, \text{ м}^2/\text{Г}$
1	Al_2O_3	148
2	0.5M $\text{NH}_4\text{F}/\text{Al}_2\text{O}_3$	143
3	2M $\text{NH}_4\text{F}/\text{Al}_2\text{O}_3$	151
4	5M $\text{NH}_4\text{F}/\text{Al}_2\text{O}_3$	120

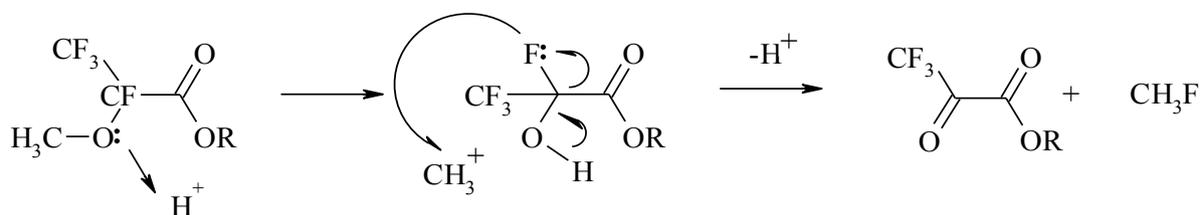
Сила кислотных центров 2M $\text{NH}_4\text{F}/\text{Al}_2\text{O}_3$ была определена путем титрования индикаторами Гаммета в сульфурилхлориде. Оказалось, что значение H_0 существенным образом зависит от температуры прокаливания катализатора. При исследовании образца 2M $\text{NH}_4\text{F}/\text{Al}_2\text{O}_3$, прокаленного при 600 °С, было найдено, что для него $-13.75 < H_0 < -12.7$. Этот же образец, прокаленный при 400 °С, не обладал суперкислотными свойствами, а при прокаливании катализатора при температуре 500 °С его кислотность была ниже, чем -12.7 . Такая оценка кислотности позволяет рассматривать фторированные образцы Al_2O_3 , прокаленные при 600 °С, как соединения, обладающие суперкислотными свойствами.

2. Синтез метилтрифторированной уксусной кислоты

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

В соответствии с литературными данными, превращение эфиров алкокситетрафторпропионовой кислоты в эфиры трифторпировиноградной

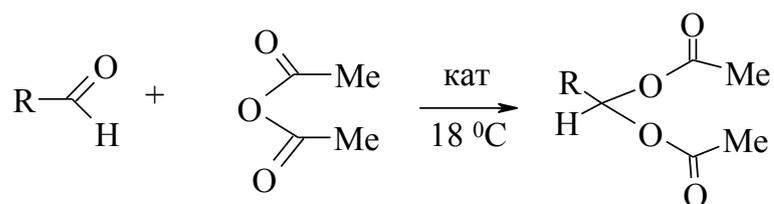
Обнаружено, что при использовании твердых суперкислотных катализаторов в данной реакции основным продуктом также является метилтрифторпируват, однако в качестве газообразного продукта выделяется не CO, а метилфторид CH₃F.



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^а.

№	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 ^б	-//-	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

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

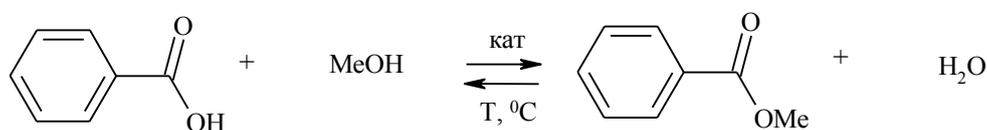
В качестве карбонильной компоненты были изучены бензальдегид, масляный альдегид, 4-фторбензальдегид, коричный альдегид, 3-нитробензальдегид и *n*-толуиловый альдегид. Оказалось, что в реакцию вступают как ароматические, так и алифатические альдегиды, а ацетон оказался существенно менее реакционноспособным.

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 $^\circ\text{C}$ 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 $^\circ\text{C}$, 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 $^\circ\text{C}$ 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

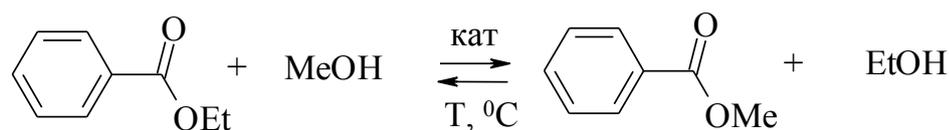
№	БК:РОН (мол.)	R	T, °C	t, ч	Катализатор	Конверсия, %
1	1:10	Me	150	7	5% NiSO ₄ /Al ₂ O ₃	70
2	1:10	Me	150	7	0.3M SO ₄ /SnO ₂	76
3	1:10	Me	150	7	Al ₂ O ₃	75
4	1:10	Me	150	5	-	64
5 ^a	1:10	Me	220	5	-	100/(61)
6	1:5	Me	220	5	-	100
7	1:3	Me	220	5	-	100
8	1:1	Me	220	5	-	78
9	1:10	Me ^b	220	5	-	92
10	1:10	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 CH₃ – O (3.9 м. д.) и CH₃ – CH₂ – 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.

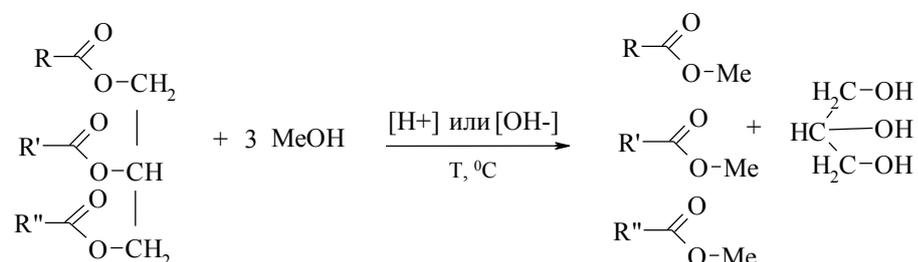
Известно, что вода вблизи критической температуры ($T_{\text{крит}}$ воды = 374.1 °С) диссоциирована на 3 порядка больше, чем при комнатной температуре, а при нагревании выше $T_{\text{крит}}$ константа диссоциации воды на 9 порядков ниже, чем в обычных условиях.

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 °С, 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 переэтерификации сложных эфиров.

6. Синтез биодизеля

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



Приведенные выше закономерности реакций переэтерификации и этерификации были применены для синтеза биодизельного топлива. Для этого были использованы две схемы проведения эксперимента: реакция переэтерификации 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 углеводородов 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 $0.3\text{M SO}_4/\text{SnO}_2$.
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 понижает 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 переэтерификация 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. С. 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.