

УДК 544.478.2:544.478.02

Каталитические свойства сульфокатионитов различных типов в процессе синтеза изопропил-*трет*-бутилового эфира

Т. Г. Серебрий, Н. В. Власенко, Ю. Н. Кочкин, П. Е. Стрижак

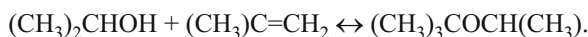
Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины
просп. Науки, 31, Киев 03028, Украина. E-mail: tserebriy@rambler.ru

Изучены кислотные и каталитические свойства сульфокатионитов различных типов, отличающихся локализацией активной фазы, в реакции синтеза изопропил-трет-бутилового эфира (ИПТБЭ). Установлено, что наибольшей селективностью по ИПТБЭ (100 %) характеризуется сульфокатионит на широкопористом носителе силикагеле. Показано, что минерально-органические сульфокатиониты превосходят по активности массивные сульфокатиониты, что обусловлено доступностью их кислотных центров для реагентов.

Ключевые слова: изопропил-трет-бутиловый эфир, сульфокатиониты, кислотность.

Трет-бутиловые эфиры, такие как метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ) и этил-трет-бутиловый эфир (ЭТБЭ), широко используются в качестве высокооктановых добавок при получении реформулированных бензинов. В последнее время в качестве перспективной кислородсодержащей добавки к моторному топливу также рассматривается изопропил-трет-бутиловый эфир [1—5]. В сравнении с другими третичными эфирами ИПТБЭ характеризуется более высоким октановым числом, а также является менее экологически опасным, поскольку характеризуется низким давлением паров и плохой растворимостью в воде [6].

ИПТБЭ получают при взаимодействии изопропанола с изобутиленом в присутствии кислотных катализаторов при температурах 40—80 °С и давлении около 1,5 МПа в соответствии с реакцией [7—12]:



Данный процесс характеризуется низкой селективностью за счет протекания побочных процессов образования диизобутилена, *трет*-бутанола, диизопропилового и изопропил-втор-бутилового эфиров. В присутствии сульфокатионита Вауег К2631 при температуре 30—80 °С и давлении 1,6 МПа побочными продуктами реакции являются диизобутилен и *трет*-бутанол во всем интервале температур, а диизопропиловый эфир образуется при повышенных температурах (более 100 °С) [10].

В реакции синтеза алкил-трет-бутиловых эфиров используют органические и минеральные кислотные катализаторы. В частности, в реакции синтеза ИПТБЭ при давлении 1,6 МПа и температурах 70—90 °С сульфокатиониты Amberlyst 15, Amberlyst 35, СТ275 и цеолиты H-ZSM-5 (Z28, Z55, Z120) характеризуются практически одинаковой селективностью по ИПТБЭ, однако цеолиты уступают сульфокатионитам по активности [11]. Каталитические свойства сульфокатионитов различных типов, гелевого и макросетчатого, определяются сульфогруппами [—SO₃H], локализованными как на поверхности катализатора, так и в его объеме. Гелевый сульфокатионит не обладает пористой структурой и большинство кислотных центров в нем доступно для реагентов только при набухании его в полярной среде. Макросетчатый сульфокатионит характеризуется развитой поверхностью благодаря наличию пор, поэтому практически все кислотные центры доступны для реагентов. Обеспечить доступность активных центров для реагентов и устранить набухание гранул сульфокатионита можно путем формирования сульфорганической фазы на поверхности широкопористого неорганического носителя.

Ранее при исследовании синтеза ЭТБЭ нами было показано, что нанесенные сульфокатионитные катализаторы с пониженным содержанием активной фазы в 10—60 раз по сравнению с массивными сульфокатионитами обладают такой же производительностью по ЭТБЭ, как и промышленные катализаторы Amberlyst 15 и КУ-2-8, а по селективности пре-

восходят последние [13]. При исследовании каталитических свойств привитых сульфокатионитов на основе минерального носителя МСМ-41 установлена их высокая активность по ЭТБЭ [14]. Следует ожидать, что сульфокатионитные катализаторы таких типов могут быть использованы как высокоэффективные и селективные катализаторы получения алкил-*трет*-бутиловых эфиров, в частности ИПТБЭ.

Настоящая работа посвящена исследованию влияния типа сульфированных органических и минерально-органических кислотных катализаторов на их каталитические свойства в процессе синтеза изопропил-*трет*-бутилового эфира из изопропанола и изобутилена. Для достижения такой цели реакцию синтеза ИПТБЭ осуществляли на сульфокатионитах различных типов, которые проявили наибольшую каталитическую активность в реакции синтеза ЭТБЭ [13, 14]. Были изучены каталитические свойства органических (массивные гелевый и макросетчатый) и минерально-органических (смесевой, нанесенный, привитой) катализаторов.

Экспериментальная часть

Объектами исследования в синтезе ИПТБЭ были промышленные массивные сульфокатиониты Amberlyst 15 («Rohm and Haas», США) и КУ-2-8 (Черкасское ПО «Азот»), а также минерально-органические сульфокатиониты — нанесенный LR 1.5, привитой МСМ-*ν*-SO₃H, смесевой КУ-2-8/А-300.

Нанесенный сульфокатионит LR 1.5 приготовлен путем сополимеризации стирола и дивинилбензола в присутствии широкопористого силикагеля КСК с дальнейшим сульфированием (для маркировки использована аббревиатура LR «loaded resin», цифровое обозначение соответствует содержанию сульфокатионита, % мас.) [13]. Сульфокатионит МСМ-*ν*-SO₃H получен на основе мезопористых молекулярных сит МСМ-41 с привитыми на его поверхности винильными группами (содержание 7,2 % мас.) с последующим их сульфированием для получения кислотных центров [14]. Катализатор КУ-2-8/А-300 получен путем механического смешения тонкодисперсной фракции (1—10 мкм) КУ-2-8 с аэросилом А-300 в соотношении 50/50.

Каталитические свойства образцов исследованы в проточном реакторе со стационарным слоем катализатора при давлении 1 МПа в интервале температур 60—160 °С. Образцы испытывали при объемной скорости жидкой смеси (изопропанол и изобутилен) 1 ч⁻¹. Мольное соотношение изопропанол/изобутилен составляло 1,5; газ-носитель гелий (30 см³/мин). Анализ продуктов реакции проводили хроматографическим методом с применением газового хроматографа «Агат», снабженного колонкой

Chromaton N-AW + 10 % Carbowax 600 и детектором по теплопроводности.

Кислотные свойства образцов исследовали в вакуумной гравиметрической установке. Концентрацию кислотных центров определяли по величинам сорбции NH₃ в квазиравновесном режиме (метод QE-TD аммиака) [15]. Образцы предварительно прогревали в вакууме (0,133 Па) при температуре, определяемой термостабильностью органической фазы (150 °С), до достижения постоянства веса. Адсорбцию аммиака проводили при комнатной температуре до прекращения поглощения, излишек удаляли вакуумированием. Вес регистрировали при ступенчатом подъеме температуры и вакуумировании. Суммарную концентрацию кислотных центров (C_Σ) определяли по количеству аммиака, адсорбированного на поверхности образца при 50 °С [9].

Результаты и обсуждение

В табл. 1 представлены данные о суммарной концентрации кислотных центров в расчете на 1 г катализатора. Несмотря на однотипность кислотных центров (сульфогруппы) у исследуемых образцов их кислотные свойства различаются. Из данных, приведенных в табл. 1, следует, что среди массивных сульфокатионитов Amberlyst 15 обладает более высокой концентрацией кислотных центров в сравнении с КУ-2-8, что обусловлено большей полнотой сульфирования пористого образца по сравнению с гелевым. Концентрация кислотных центров минерально-органических сульфокатионитов, привитого МСМ-*ν*-SO₃H и смесевое КУ-2-8/А-300, близка к таковой для гелевого КУ-2-8 (2,36 ммоль/г). По-видимому, данная величина относится лишь к сульфогруппам на поверхности непористых гранул гелевого сульфокатионита. Сульфогруппы, находящиеся внутри таких гранул, недоступны для молекул

Таблица 1

Кислотные характеристики сульфокатионитных катализаторов

Образец		Концентрация кислотных центров C _Σ , ммоль NH ₃
Тип	Сульфокатионит	
Макросетчатый	Amberlyst 15	5,43
Гелевый	КУ-2-8	2,36
Смесевой	КУ-2-8/А-300	2,51
Нанесенный	LR 1.5	0,65
Привитой	МСМ- <i>ν</i> -SO ₃ H	2,44

Таблица 2

Каталитические свойства сульфокатионитов различных типов в процессе синтеза ИПТБЭ

Образец	T, °C	X _{i-C₄H₈} , %	Селективность S, %				Y _{ИПТБЭ} , %	Производительность r·10 ⁶ , моль/с·г _{кат}
			ИПТБЭ	<i>t</i> -буОН	ДИПЭ	ди- <i>i</i> -C ₄ H ₈		
Amberlyst 15	60	100	38,6	61,4	0	0	38,6	1,86
	80	100	69,0	31,0	0	0	69,0	2,78
	100	76,9	75,1	23,6	1,3	0	57,7	2,61
	120	65,6	58,4	38,3	3,3	0	38,3	2,26
	140	35,3	72,0	17,6	8,4	2,0	25,4	1,99
КУ-2-8	60	52,4	64,4	35,6	0	0	33,7	1,37
	80	74,3	66,2	33,8	0	0	49,2	1,51
	100	61,7	68,4	31,6	0	0	42,2	1,49
	120	58,4	67,5	30,9	1,6	0	39,4	1,55
	140	36,0	59,2	35,5	5,3	0	21,3	1,29
КУ-2-8/А-300	80	48,2	88,7	11,3	0	0	42,7	5,08
	100	79,3	90,7	9,3	0	0	71,9	4,31
	120	67,6	92,2	7,8	0	0	62,3	5,09
	140	53,2	92,5	7,3	0,2	0	49,2	4,57
	160	40,9	83,3	14,0	2,7	0	34,1	4,55
LR 1.5	80	25,7	100	0	0	0	25,7	1,74
	100	27,6	100	0	0	0	27,6	1,99
	120	29,2	100	0	0	0	29,2	1,96
	140	23,5	100	0	0	0	23,5	1,78
	160	28,0	100	0	0	0	28,0	1,94
MCM- <i>v</i> -SO ₃ H	80	33,6	100	0	0	0	33,6	4,89
	100	34,9	95,2	4,8	0	0	33,2	5,18
	120	28,1	93,8	6,2	0	0	26,3	4,35
	140	32,2	96,6	3,1	0,3	0	31,1	5,17
	160	28,1	97,7	0,9	1,4	0	27,4	4,14

аммиака [16, 17]. Улучшение доступности сульфогрупп для молекул аммиака за счет уменьшения размеров частиц сульфокатионита КУ-2-8 до 1—10 мкм приводит к тому, что кислотность смесового образца КУ-2-8/А-300, в состав которого входит лишь 50 % тонкодисперсного сульфокатионита, близка к массивному образцу. В то же время мезопористая структура привитого сульфокатионита МСМ-*v*-SO₃H, обеспечивающая доступность всех сульфогрупп, обуславливает его высокую кислотность. Нанесенный сульфокатионит LR 1.5 несколько уступает им по кислотности, что обусловлено меньшим содержанием в нем сульфоорганической фазы.

Проведенные исследования показали, что все образцы проявили каталитическую активность в реакции синтеза ИПТБЭ в температурном интервале

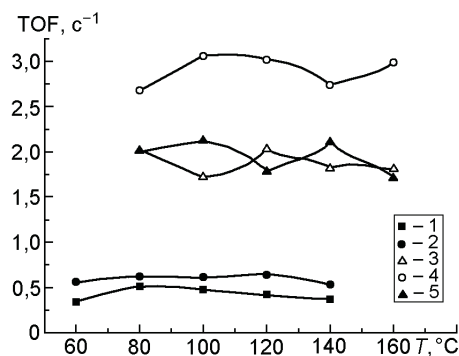
60—160 °С. В табл. 2 представлены значения конверсии изобутилена, величины селективности относительно целевого и побочных продуктов реакции, выход и производительность катализаторов по ИПТБЭ при разных температурах. В присутствии сульфокатионитов Amberlyst 15, КУ-2-8, КУ-2-8/А-300, МСМ-*v*-SO₃H побочными продуктами реакции являются диизобутилен и *трет*-бутанол, образующиеся во всем интервале температур. При температурах выше 100 °С наблюдается образование диизопропилового эфира. В случае нанесенного сульфокатионита LR 1.5 побочные продукты не обнаружены.

Из данных, приведенных в табл. 2, следует, что для органических сульфокатионитов Amberlyst 15 и КУ-2-8 температура достижения максимальной кон-

версии составила 80 °С, а для минерально-органических сульфокатионитов она смещена в сторону более высоких температур (100—120 °С). Конверсия изобутилена ($X_{i-C_4H_8}$, %) для сульфокатионитов Amberlyst 15, КУ-2-8, КУ-2-8/А-300 уменьшается с ростом температуры. Для сульфокатионитов LR 1.5 и МСМ- ν -SO₃H конверсия практически не изменяется при изменении температуры, что, по-видимому, обусловлено более низким содержанием в них сульфоорганической фазы. Конверсия изобутилена для органических сульфокатионитов больше в сравнении с минерально-органическими сульфокатионитами, что объясняется более высоким содержанием в них активной фазы и, соответственно, более высокой концентрацией кислотных центров в расчете на массу катализатора (табл. 1). Из данных в табл. 2 следует, что невысокая селективность промышленных катализаторов Amberlyst 15 и КУ-2-8 обусловлена образованием *трет*-бутанола. В присутствии минерально-органических сульфокатионитов процесс протекает более селективно по ИПТБЭ в сравнении с органическими сульфокатионитами. Выход по ИПТБЭ для сульфокатионитов Amberlyst 15, КУ-2-8, КУ-2-8/А-300 уменьшается с увеличением температуры, что обусловлено термодинамическими ограничениями реакции [11]. Для образцов LR 1.5 и МСМ- ν -SO₃H выход продукта составил до 30 %.

Сравнение показателей процесса для различных типов сульфокатионитных катализаторов показывает (табл. 2), что самыми высокими величинами конверсии изобутилена характеризуются образцы массивных сульфокатионитов Amberlyst 15 (до 100 %) и КУ-2-8 (до 75 %). Наибольший выход целевого продукта (72 %) достигнут в присутствии смесового КУ-2-8/А-300. Наиболее высокой селективностью по ИПТБЭ (100 %) характеризуется образец нанесенного сульфокатионита LR 1.5.

Исходя из суммарной концентрации кислотных центров в расчете на 1 г катализатора (табл. 1), следовало бы ожидать, что наибольшей производительностью по ИПТБЭ должен обладать Amberlyst 15, а наименьшей LR 1.5. Однако для сульфокатионитов различных типов отсутствует корреляция между каталитической активностью и концентрацией кислотных центров (табл. 1, 2). По производительности в расчете на 1 г катализатора образцы минерально-органических сульфокатионитов превосходят массивные сульфокатиониты. Наибольшей производительностью в расчете на 1 г катализатора характеризуются образцы КУ-2-8/А-300 и МСМ- ν -SO₃H. Необходимо отметить, что образец с нанесенной активной фазой (LR 1.5) содержит всего 1,5 % сульфоорганической фазы,



Температурная зависимость показателя TOF: 1 — Amberlyst 15; 2 — КУ-2-8; 3 — КУ-2-8/А-300; 4 — LR 1.5; 5 — МСМ- ν -SO₃H.

однако по производительности в расчете на 1 г катализатора лишь незначительно уступает Amberlyst 15 и превосходит КУ-2-8 (100 % сульфокатиониты).

На рисунке представлены температурные зависимости показателя TOF («частота оборотов реакции»), характеризующего активность единичного кислотного центра. Поскольку сульфокатионитные катализаторы обладают кислотными центрами одинаковой природы, можно ожидать, что значения TOF для них будут одинаковыми, однако, этого не наблюдается. В данном случае TOF является величиной эффективной, зависящей от доступности кислотных центров для молекул реагентов. Как следует из рисунка, для минерально-органических сульфокатионитов TOF больше, чем для промышленных массивных. При этом с увеличением содержания органической фазы TOF уменьшается. Это подтверждает то, что не все кислотные центры массивных катализаторов эффективно участвуют в процессе, часть из них недоступна для реагентов. Кислотные центры минерально-органических сульфокатионитов используются в процессе значительно более эффективно, чем в составе массивного сульфокатионита. Таким образом, различия в значениях TOF для сульфокатионитов различных типов определяются доступностью их кислотных центров для реагентов.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что характер локализации сульфогрупп, обусловленный типом сульфокатионита, определяет его каталитические свойства в процессе синтеза ИПТБЭ. Проведенные исследования показали, что минерально-органические сульфокатиониты более активны и селективны в синтезе ИПТБЭ в сравнении с массивными сульфокатионитами. Высокая селективность (100 %), характерная для нанесенного сульфокатионита LR 1.5, по-видимому, обусловлена тем, что при низком содержании сульфооргани-

ческой фазы (1,5 %) сульфогруппы достаточно удалены друг от друга, что не позволяет идти побочным процессам конденсации однотипных молекул. Следовательно, формирование активной сульфоорганической фазы, доступной для реагентов, способствует возрастанию эффективности использования кислотных центров (TOF).

Литература

1. Parra D., Izquierdo J. F., Cunill F. et al. // Ind. Eng. Chem. Res. — 1998. — **37**. — P. 3575—3581.
2. Tanabe K., Hoelderich W. F. // Appl. Catal. A. — 1999. — **181**. — P. 399—434.
3. Bhattacharyya K. K. // J. Sci. and Ind. Res. — 1992. — **51**. — P. 23—30.
4. Tau L. M., Davis B. // Appl. Catal. A. — 1989. — **53**. — P. 263—271.
5. Girolamo M. Di, Lami M., Marchionna M. et al. // Ind. and Eng. Chem. Res. — 1997. — **36**. — P. 4452—4458.
6. Schadlich K., Schug P. Octane Enhancers // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. — Berlin : VCH, 1991.
7. Iborra M., Tejero J., Fité C. et al. // J. Catal. — 2005. — **231**. — P. 77—91.
8. Pera-Titus M., Bausach M., Tejero J. et al. // Appl. Catal. A. — 2007. — **323**. — P. 38—50.
9. Tejero J., Creus E., Iborra M. et al. // Catal. Today. — 2001. — **65**. — P. 381—389.
10. Cunill F., Iborra M., Fite C. et al. // Ind. and Eng. Chem. Res. — 2000. — **39**. — P. 1235—1241.
11. Sola L., Pericas M. A., Cunill F. et al. // Ibid. — 1997. — **36**. — P. 2012—2018.
12. Tejero J., Calderon A., Cunill F. et al. // React. Funct. Polym. — 1997. — **33**. — P. 201—209.
13. Vlasenko N. V., Kochkin Yu. N., Topka A. V. et al. // Appl. Catal. A. — 2009. — **362**. — P. 82—87.
14. Власенко Н. В., Кочкин Ю. Н., Коваленко А. С. // Журн. прикл. химии. — 2009. — **82**. — С. 2023—2030.
15. Vlasenko N. V., Kochkin Yu. N., Puziy A. M. // J. Mol. Catal. A. — 2006. — **253**. — P. 192—197.
16. Siril P. F., Davison A. D., Randhawa J. K., Brown D. R. // Ibid. — 2007. — **267**. — P. 72—78.
17. Siril P. F., Brown D. R. // Ibid. — 2006. — **252**. — P. 125—131.

Поступила в редакцию 10 апреля 2015 г.

Каталітичні властивості сульфокатіонітів різних типів у процесі синтезу ізопропіл-*трет*-бутилового ефіру

T. G. Serebrii, N. V. Vlasenko, Yu. N. Kochkin, P. E. Strizhak

Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України
просп. Науки, 31, Київ 03028, Україна. E-mail: tserebriy@rambler.ru

*Досліджено кислотні та каталітичні властивості сульфокатіонітів різних типів, які відрізняються локалізацією активної фази, в реакції синтезу ізопропіл-*трет*-бутилового ефіру (ІПТБЕ). Встановлено, що найбільшою селективністю щодо ІПТБЕ (100 %) характеризується сульфокатіоніт на широкопористому носії силікагелі. Показано, що мінерально-органічні сульфокатіоніти мають більшу активність, ніж масивні сульфокатіоніти, що обумовлено кращою доступністю їх кислотних центрів для реагентів.*

Ключові слова: ізопропіл-*трет*-бутиловий ефір, сульфокатіоніти, кислотність.

Catalytic Properties of Sulfonated Cation-Exchange Resins of Different Types in Isopropyl-*tert*-Butyl Ether Synthesis

T. G. Serebrii, N. V. Vlasenko, Yu. N. Kochkin, P. E. Strizhak

L. V. Pysarzhevsky Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine
Prosp. Nauky, 31, Kyiv 03028, Ukraine. E-mail: tserebriy@rambler.ru

*Acid and catalytic properties of sulfonated cation-exchange resins of different types in isopropyl-*tert*-butyl ether synthesis (IPTBE) were studied. It was established that sulfonated cation-exchange resin with active phase loaded on the surface of wide-pore silica gel is characterized by the greatest selectivity on IPTBE (100%). It was shown that inorganic-organic sulfonated cation-exchange resins are more active than bulk ones that is caused by the better accessibility of acid sites.*

Key words: isopropyl-*tert*-butyl ether, sulfonated cation-exchange resin, acidity.