

УДК 544.478.02

Этерификация этанола и изопропанола изобутиленом на сульфокатионитных катализаторах различной морфологии

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

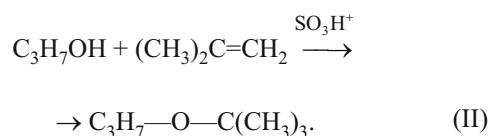
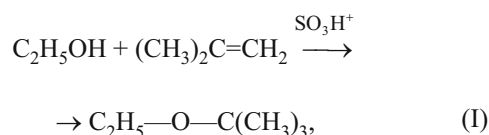
Установлено, что «частота оборотов» реакций этерификации этанола и изопропанола изобутиленом зависит от морфологии сульфокатионитных катализаторов, определяющей доступность кислотных центров для реагентов. Выявлено, что морфология сульфокатионитов в большей степени влияет на их активность в реакции этерификации изопропанола, чем этанола. С улучшением доступности кислотных центров преобладающими факторами, влияющими на скорость образования эфиров, становятся основность, полярность и размер молекул реагентов.

Ключевые слова: этанол, изопропанол, этил-*трет*-бутиловый эфир, изопропил-*трет*-бутиловый эфир, сульфокатионит, кислотный центр.

Реакции этерификации спиртов с получением эфиров играют важную роль в химической и нефтехимической промышленности. *трет*-Бутиловые эфиры, такие как этил-*трет*-бутиловый (ЭТБЭ), а также изопропил-*трет*-бутиловый (ИПТБЭ), являются перспективными высокооктановыми добавками к моторным топливам [1—4]. Для получения *трет*-бутиловых эфиров используют сульфокатионитные катализаторы (сульфированные сополимеры стирола и дивинилбензола), активность которых обусловлена кислотными сульфогруппами, локализованными в структуре полимерных гранул [5, 6]. Промышленные сульфокатиониты имеют гелевую или макропористую структуру [7]. Их каталитические свойства определяются сульфогруппами [$-\text{SO}_3\text{H}$], 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. Макропористый сульфокатионит характеризуется развитой поверхностью, поэтому практически все кислотные центры доступны для реагентов. Обеспечить доступность активных центров для реагентов и устранить набухание гранул сульфокатионита можно путем создания минерально-органических сульфокатионитов, в которых сульфокатионитная фаза распределена в пористой структуре минерального носителя [11, 12]. Таким образом, морфология обуславливает

различную локализацию кислотных центров в полимерной матрице, что может оказывать влияние на каталитические свойства таких материалов [8—10].

Целью работы было выяснение влияния морфологии сульфокатионитных катализаторов на их активность и селективность в реакциях этерификации этанола и изопропанола изобутиленом:



В качестве катализаторов использованы сульфокатиониты разных морфологических типов: массивные органические (макропористый Amberlyst 15 и гелевый КУ-2-8) и минерально-органические (КУ-2-8/А300 — механическая смесь КУ-2-8 с аэросилом А-300 (50/50), МСМ-*v*- SO_3H — алюмосиликат МСМ-41 с привитыми винильными группами (20 % мас.) и LR 1.5 — сульфированный сополимер стирола и дивинилбензола, нанесенный на силикагель КСК). Ранее морфология этих катали-

Кислотные и каталитические характеристики сульфокатионитов в процессах синтеза ЭТБЭ и ИПТБЭ

Образец (содержание орг. фазы, % мас.)	Концентрация кислотных центров, ммоль NH ₃ /Г _{кат}	T, °C	Синтез ЭТБЭ			Синтез ИПТБЭ		
			X _{i-C₄H₈} , %	S _{ЭТБЭ} , %	Y _{ЭТБЭ} , %	X _{i-C₄H₈} , %	S _{ИПТБЭ} , %	Y _{ИПТБЭ} , %
КУ-2-8 (100 %)	2,36	60	21,5	56,0	12,0	52,4	64,4	33,7
		80	60,7	56,8	34,5	74,3	66,2	49,2
		100	79,4	52,5	41,7	61,7	68,4	42,2
		120	77,8	54,3	42,2	58,4	67,5	39,4
		140	71,4	38,3	27,3	36,0	59,2	21,3
Amberlyst 15 (100 %)	5,43	40	38,9	60,3	23,5	—	—	—
		60	59,3	77,6	46,0	100	38,6	38,6
		80	83,0	82,1	68,1	100	69,0	69,0
		100	77,6	80,8	62,7	76,9	75,1	57,8
		120	66,6	78,6	52,3	65,6	58,4	38,3
		140	—	—	—	35,3	72,0	25,4
КУ-2-8/А-300 (50 %)	3,15	60	18,0	52,1	9,40	—	—	—
		80	54,1	68,2	36,9	48,2	88,7	42,8
		100	71,2	75,3	53,6	79,3	90,7	71,9
		120	71,8	79,6	57,2	67,6	92,2	62,3
		140	65,2	75,5	49,2	53,2	92,5	49,2
		160	—	—	—	40,9	83,3	34,1
MCM- <i>v</i> -SO ₃ H (20 %)	2,44	80	28,3	91,3	25,8	33,6	100	33,6
		100	35,5	69,9	24,8	34,9	95,2	33,2
		120	50,7	72,5	36,8	28,1	93,8	26,4
		140	37,9	87,7	33,2	32,2	96,6	31,1
		160	21,2	70,6	15,0	28,1	97,7	27,5
LR 1.5 (1,5 %)	0,65	80	17,1	80,5	13,8	25,7	100	25,7
		100	12,9	99,4	12,8	27,6	100	27,6
		120	13,9	95,9	13,3	29,2	100	29,2
		140	12,2	95,3	11,6	23,5	100	23,5
		160	—	—	—	28,0	100	28,0

затов исследована нами методами сканирующей электронной микроскопии [13] и атомно-силовой микроскопии [14].

Экспериментальная часть

Кислотные свойства сульфокатионитов исследовали методом квазиравновесной термодесорбции (QETD) аммиака [15]. Образцы предварительно прогревали в вакууме при температуре 150 °C до достижения постоянства веса, который регистрировали при ступенчатом подъеме температуры (скорость нагрева на каждой ступени 5 °C/мин) и вакуумировании. Суммарную концентрацию кислот-

ных центров (C_2) определяли по количеству аммиака, адсорбированного на поверхности образца при 50 °C.

Каталитическую активность образцов определяли при давлении 1,0 МПа в интервале температур от 60 до 160 °C в проточном реакторе при суммарной скорости жидких реагентов (спирт + изобутилен) 1 ч⁻¹. Мольное соотношение спирт/изобутилен составляло 1,5; объем катализатора 1,0 см³. Анализ продуктов реакций осуществляли с помощью газового хроматографа «Агат» (детектор по теплопроводности; колонка с насадкой Chromaton N-AW с 10 % Carbowax 600; газ-носитель гелий, скорость потока 60 см³/мин).

Результаты и обсуждение

В таблице приведены данные о кислотных и каталитических характеристиках сульфокатионитов в реакциях этерификации этанола и изопропанола в изученном температурном интервале. Сравнение кислотных характеристик сульфокатионитных катализаторов показывает, что наибольшей концентрацией кислотных центров характеризуется макропористый Amberlyst 15. Концентрация кислотных центров гелевого КУ-2-8, определенная по адсорбции аммиака, в два раза меньше. Вероятно, это обусловлено тем, что не все сульфогруппы, локализованные в объеме гелевых гранул, доступны для молекул тестового вещества. Концентрация кислотных центров смешового образца КУ-2-8/А-300 (3,15 ммоль $\text{NH}_3/\text{г}_{\text{кат}}$) больше в сравнении с массивным образцом КУ-2-8 (2,36 ммоль $\text{NH}_3/\text{г}_{\text{кат}}$), что обусловлено улучшением доступности сульфогрупп за счет измельчения гелевого сульфокатионита. Привитой МСМ- ν - SO_3H характеризуется концентрацией кислотных центров 2,44 ммоль $\text{NH}_3/\text{г}_{\text{кат}}$, что близко к величине для КУ-2-8. Его мезопористая структура обеспечивает доступность всех сульфогрупп. Образец LR 1.5 с низким содержанием сульфоорганической фазы (1,5 %) характеризуется наименьшей концентрацией кислотных центров (0,65 ммоль $\text{NH}_3/\text{г}_{\text{кат}}$) среди изученных образцов.

Все образцы проявили каталитическую активность в реакциях синтеза ЭТБЭ и ИПТБЭ. В таблице представлены значения конверсии изобутилена ($X_{i\text{-C}_4\text{H}_8}$, %), величины селективности (S , %) относительно целевого продукта реакции, выход по ЭТБЭ и ИПТБЭ ($Y = X_{i\text{-C}_4\text{H}_8} S$, %) при разных температурах. Сравнение показывает, что большие величины конверсии изобутилена достигаются на образцах с более высоким содержанием сульфоорганической фазы: Amberlyst 15, КУ-2-8 и КУ-2-8/А-300. Величины конверсии не превышают 51 % для образцов МСМ- ν - SO_3H и LR 1.5. Температурная зависимость конверсии изобутилена на сульфокатионитах проходит через максимум [16]. Температура достижения максимальной конверсии (оптимальная температура реакций) для минерально-органических образцов выше (100—140 °С) в сравнении с органическими (80—100 °С).

Селективность по целевым продуктам для Amberlyst 15 и КУ-2-8 не превышает 80 %. На минерально-органических катализаторах реакция протекает более селективно по целевому продукту. Для КУ-2-8/А-300 селективность почти в 1,5 раза больше в сравнении с КУ-2-8. Образец нанесенного сульфокатионита LR 1.5 характеризуется 95 и 100 % селективностью по ЭТБЭ и ИПТБЭ соответственно.

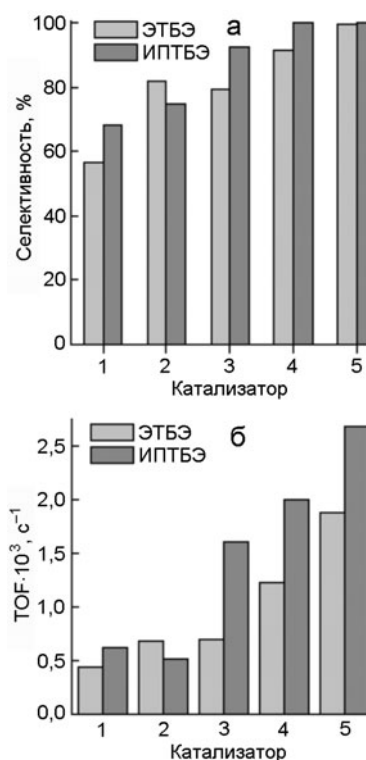


Рис. 1. Максимальная селективность сульфокатионитных катализаторов в реакциях синтеза ЭТБЭ и ИПТБЭ (а) и «частоты оборотов» (TOF) при 80 °С (б): 1 — КУ-2-8; 2 — Amberlyst 15; 3 — КУ-2-8/А-300; 4 — МСМ- ν - SO_3H ; 5 — LR 1.5.

Анализ полученных результатов свидетельствует о том, что выход целевого продукта в синтезе ИПТБЭ в присутствии сульфокатионитов Amberlyst 15, КУ-2-8 и КУ-2-8/А-300 выше, чем ЭТБЭ. Вероятно, это объясняется меньшей основностью изопропанола по сравнению с этанолом (константы кислотности pK_a для этанола составляют 15,9, а для изопропанола — 17,0), что обуславливает его более высокую реакционную способность при взаимодействии с кислотными центрами катализатора. Наибольший выход ИПТБЭ (72 %) достигается в присутствии КУ-2-8/А-300.

На рис. 1, а приведены максимальные величины селективности образования ЭТБЭ и ИПТБЭ в присутствии исследованных катализаторов. Из гистограммы следует, что селективность по ЭТБЭ и ИПТБЭ для минерально-органических сульфокатионитов больше по сравнению с органическими. Меньшая селективность образования эфиров в присутствии массивных органических катализаторов Amberlyst 15 и КУ-2-8 обусловлена образованием побочного продукта — *трет*-бутанола. Сульфокатионит LR 1.5 с низким содержанием сульфоорганической фазы обеспечивает 100 %-ную се-

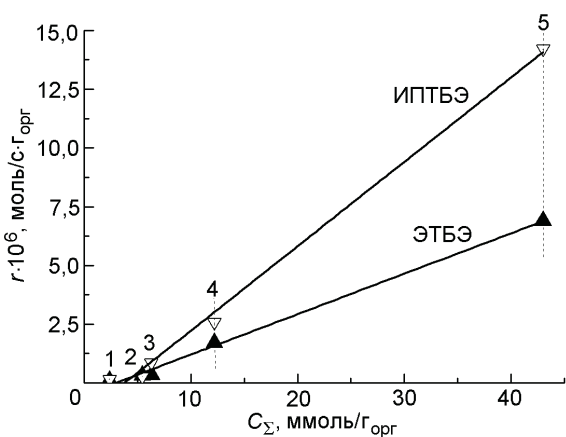


Рис. 2. Зависимости скорости образования ЭТБЭ и ИПТБЭ от концентрации кислотных центров в органической фазе катализаторов: 1 — КУ-2-8; 2 — Amberlyst 15; 3 — КУ-2-8/A-300; 4 — MCM-v-SO₃H; 5 — LR 1.5.

лективность по целевым эфирам. Уменьшение вероятности протекания побочных реакций в матрице сульфокатионита, по-видимому, связано с уменьшением времени контакта реагентов с катализатором за счет улучшенной доступности кислотных центров.

Для анализа активности кислотных центров сульфокатионитов различной морфологии определены значения «частоты оборотов» реакции (TOF), характеризующей активность единичного кислотного центра. Сопоставление величин TOF проведено при температуре 80 °С, при которой термодинамические ограничения отсутствуют [16—18]. Исходя из данных, приведенных на рис. 1, б, следует, что, несмотря на одинаковую химическую природу кислотных центров сульфокатионитов, вычисленные значения TOF существенно различаются. Это связано с тем, что они являются величинами эффективными и отражают различную доступность сульфогрупп для реагентов и, следовательно, эффективность их участия в катализе. Наиболее высокими показателями TOF характеризуются кислотные центры минерально-органических сульфокатионитов — КУ-2-8/A-300, MCM-v-SO₃H и LR 1.5. Необходимо отметить, что образец LR 1.5 с наименьшим содержанием сульфоорганической фазы по величинам TOF в 5 раз превосходит массивные органические образцы Amberlyst 15 и КУ-2-8. По-видимому, это определяется различной эффективностью участия кислотных центров в катализе: не все кислотные центры массивных катализаторов участвуют в процессе, часть из них недоступна для реагентов. Таким образом, более эффективно используются в каталитическом процессе кислотные центры минерально-органических сульфокатионитов.

На рис. 2 приведены зависимости скорости образования ЭТБЭ и ИПТБЭ (в пересчете на 1 г органической фазы) от концентрации кислотных центров в органической фазе катализаторов. Сравнение полученных результатов показывает, что кислотность в большей степени влияет на активность сульфокатионитов в реакции синтеза ИПТБЭ, чем ЭТБЭ. Различие скорости образования ЭТБЭ и ИПТБЭ тем больше, чем выше концентрация кислотных центров катализатора. Для образцов Amberlyst 15 и КУ-2-8 эти величины близки, а для минерально-органических образцов они существенно различаются: скорость образования ИПТБЭ в присутствии LR 1.5 более чем вдвое выше в сравнении с ЭТБЭ, что связано, вероятно, с различной основностью спиртов.

В отличие от остальных сульфокатионитных катализаторов Amberlyst 15 проявляет большую активность в синтезе ИПТБЭ, чем ЭТБЭ. Это связано с влиянием морфологии на каталитические свойства сульфокатионитов в реакции этерификации изобутилена спиртами. Вероятно, этанол легче проникает в структуру макропористого Amberlyst 15, чем изопропанол, за счет меньшего кинетического диаметра молекулы (4,3 Å в сравнении с 4,6 Å для изопропанола) и большей полярности (1,69 Д в сравнении с 1,66 Д для изопропанола) [19, 20]. В результате для этанола доступно большее число кислотных центров. Для КУ-2-8 различия в полярности и кинетическом диаметре спиртов не играют большой роли, так как процессы проникновения реагентов к кислотным центрам замедлены вследствие набухания гелевых гранул. В случае минерально-органических сульфокатионитов влияние морфологии на каталитическую активность сказывается в меньшей степени, что обусловлено большей доступностью кислотных центров.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что морфология сульфокатионитных катализаторов определяет доступность кислотных центров для реагентов и, следовательно, эффективность их использования в реакции этерификации спиртов с получением эфиров. С улучшением доступности кислотных центров при переходе от органических к минерально-органическим сульфокатионитам влияние морфологии ослабевает и преобладающими факторами становятся основность, полярность и размер молекул реагирующих спиртов.

Литература

1. Degirmenci L., Nuray O., Dogu G. // *AIChE J.* — 2011. — 57. — P. 3171—3181.
2. Pera-Titus M., Bausach M., Tejero J. et al. // *Appl. Catal. A.* — 2007. — 323. — P. 38—50.

3. *Slomkiewicz P. M.* // Appl. Catal. A. — 2006. — **313**. — P. 74—85.
4. *Rodríguez-Antón L. M., Gutiérrez-Martín F., Martínez-Arevalo C.* // Fuel. — 2015. — **156**. — P. 81—86.
5. *Tanabe K., Hoelderich W. F.* // Appl. Catal. A. — 1999. — **181**. — P. 399—434.
6. *Bhattacharyya K. K.* // J. Sci. and Ind. Res. — 1992. — **51**. — P. 23—30.
7. *Салдадзе К. М., Паушков А. Б., Тумов В. С.* Ионообменные высокомолекулярные соединения. — М.: Госхимиздат, 1960.
8. *Siril P. F., Brown D. R.* // J. Mol. Catal. A. — 2006. — **252**. — P. 125—131.
9. *Hatton B., Landskron K., Whitnall W. et al.* // Account. Chem. Res. — 2005. — **38**. — P. 305—312.
10. *Corain B., Zecca M., Jerabek K.* // J. Mol. Catal. A. — 2001. — **177**. — P. 3—20.
11. *Flato J., Hoffmann U.* // Chem. Eng. and Technol. — 1992. — **15**. — P. 193—201.
12. *Пат. 5622997 А USA.* Process for preparing a molded ion exchange resin structure / S. R. Tennison, R. H. Weatherhead. — Publ. 22.04.97.
13. *Серебряй Т. Г., Власенко Н. В., Кочкин Ю. Н., Стрижак П. Е.* // Теорет. и эксперим. химия. — 2013. — **49**, № 6. — С. 359—363. — [Theor. Exp. Chem. — 2014. — **49**, N 6. — P. 376—380 (Engl. Transl.)].
14. *Vlasenko N. V., Kochkin Yu. N., Serebrii T. G., Strizhak P. E.* // Adsorp. Sci. and Technol. — 2015. — **33**. — P. 545—551.
15. *Vlasenko N. V., Kochkin Yu. N., Topka A. V., Strizhak P. E.* // Appl. Catal. A. — 2009. — **362**. — P. 82—87.
16. *Vlasenko N. V., Kochkin Yu. N., Filippov A. P. et al.* // Catal. Commun. — 2011. — **12**. — P. 1142—1145.
17. *Kunz U., Altwicker C., Limbeck U., Hoffmann U.* // J. Mol. Catal. A. — 2001. — **177**. — P. 21—32.
18. *Oudshoorn O. L., Janissen M., van Kooten W. E. et al.* // Chem. Eng. and Sci. — 1999. — **54**. — P. 1413—1418.
19. *McMurry J.* Organic chemistry. — Belmont, CA : Thomson Brooks/Cole, 2008. — P. 604—658.
20. *Zhu G., Li Y., Zhou H. et al.* // Mater. Lett. — 2008. — **62**. — P. 4357.

Поступила в редакцию 23 мая 2016 г.
В исправленном варианте 3 июня 2016 г.

Етерифікація етанолу і ізопропанолу ізобутиленом на сульфокатіонітних каталізаторах різної морфології

Т. Г. Серебряй, Н. В. Власенко, Ю. М. Кочкин, П. Є. Стрижак

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

Встановлено, що «частота обертів» реакцій етерифікації етанолу та ізопропанолу ізобутиленом залежить від морфології сульфокатіонітних каталізаторів, яка визначає доступність кислотних центрів для реагентів. Виявлено, що морфологія сульфокатіонітів більшою мірою впливає на їх активність у реакції етерифікації ізопропанолу, ніж етанолу. З покращенням доступності кислотних центрів переважаючими факторами, які впливають на активність сульфокатіонітних каталізаторів, стають основність, полярність і розмір молекул реагентів.

Ключові слова: етанол, ізопропанол, етил-трет-бутиловий ефір, ізопропіл-трет-бутиловий ефір, сульфокатіоніт, кислотний центр.

Etherification of Ethanol and Isopropanol with Isobutylene over Sulfonated Resin Catalysts of Different Morphology

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

It is found that “turnover frequency” of etherification of ethanol and isopropanol with isobutylene depends on the morphology of sulfonated resin catalysts that governs the accessibility of acid sites for reactants. It was elucidated that the morphology of sulfonated resins has a greater influence on their activity in the etherification of isopropanol than ethanol. With the improvement of the accessibility of acid sites basicity, polarity, and size of reacting molecules become the predominant factors influencing the activity of sulfonated resin catalysts.

Key words: ethanol, isopropanol, ethyl *tert*-butyl ether, isopropyl *tert*-butyl ether, sulfonated resins, acid site.