

УДК 544.478.2:544.478.02

Влияние локализации кислотных центров сульфокатионита Amberlyst 15 на его каталитические свойства в синтезе этил-*трет*-бутилового эфира

Ю. Н. Кочкин, Н. В. Власенко, П. Е. Стрижак

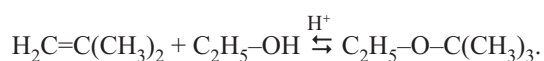
Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины
просп. Науки, 31, Киев 03028, Украина. E-mail: yukochkin@gmail.com

Выяснена роль локализации кислотных центров макропористого сульфокатионита Amberlyst 15 в процессе синтеза этил-трет-бутилового эфира. Путем частичной блокировки кислотных центров катионами Na^+ установлено, что интернальные кислотные центры преимущественно активны в целевой реакции, а на экстерналиных кислотных центрах протекает побочная реакция образования трет-бутанола.

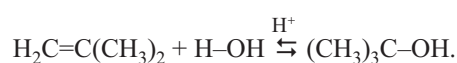
Ключевые слова: сульфокатиониты, этил-трет-бутиловый эфир, этанол, изобутилен, Amberlyst 15, локализация, кислотные центры.

Ужесточение требований к качеству моторных топлив стимулирует разработку процессов получения новых высокооктановых компонентов бензинов. Заменой метил *трет*-бутилового эфира, использование которого имеет тенденцию к ограничению вследствие его вредного воздействия на окружающую среду, является этил-трет-бутиловый эфир (ЭТБЭ) [1]. Он превосходит известные высокооктановые добавки по ряду эксплуатационных характеристик и позволяет существенно уменьшить токсичность выхлопных газов автотранспорта [2]. Привлекательность ЭТБЭ определяется также возможностью использования биоэтанола при его получении [3, 4].

В настоящее время этил-трет-бутиловый эфир получают при взаимодействии этанола с изобутиленом по реакции:



Селективность процесса синтеза ЭТБЭ определяется побочной реакцией образования *трет*-бутанола вследствие взаимодействия изобутилена с водой, присутствующей в составе азеотропной смеси с этанолом:



В данном случае воду, по-видимому, можно рассматривать как реагент, альтернативный этанолу.

В качестве катализаторов синтеза этил-трет-бутилового эфира используют сульфокатиониты разных типов, в основном Amberlyst 15 [5, 7]. Этот сульфокатионит состоит из гелевых микрочастиц полимера, пространство между которыми образует макропоры. Для такой бидисперсной структуры характерно наличие кислотных центров, локализованных как на поверхности микрочастиц (экстерналиные), так и внутри гелевой фазы (интернальные) [7—9]. В случае гелевых сульфокатионитов, характеризующихся малой удельной поверхностью и отсутствием пор, подавляющее количество сульфогрупп доступно для адсорбции (и, следовательно, катализа) только в набухшем состоянии. Макропористые сульфокатиониты характеризуются наличием межгранульного пространства, играющего роль макропор, доступных для адсорбирующихся молекул даже в ненабухшем состоянии. Такая локализация кислотных центров сульфокатионита в значительной степени определяет характер каталитических превращений при синтезе ЭТБЭ.

Отмечается, что активность сульфогрупп, локализованных на внешней и внутренней поверхности, различается. Так, при изучении реакции переэтерификации этилацетата *n*-пропанолом авторы работы [10] предположили, что активные центры на поверхности микрочастицы геля менее активны, чем локализованные внутри микрочастицы. В работе [7] при изучении реакции дегидратации этанола на макропористых сульфокатионитах установлено, что

увеличение доли интернальных сульфогрупп приводит к возрастанию активности катализаторов, что является следствием более высокой активности интернальных сульфогрупп по сравнению с экстернальными. В той же работе для реакции гидратации изобутилена установлено, что сульфогруппы внутри микрочастиц геля являются более активными, чем локализованные на поверхности. Объяснением этого может быть различная кислотная сила сульфогрупп, локализованных на внешней поверхности и внутри микрогранул, так как в последнем случае в величину наблюдаемой теплоты адсорбции может вносить вклад энергия взаимодействия адсорбата со стенками пор [11].

Цель настоящей работы — установление роли кислотных центров макропористого сульфокатионита Amberlyst 15 различной локализации в протекании целевой и побочной реакции в синтезе ЭТБЭ.

Экспериментальная часть

Выяснение вклада экстернальных и интернальных кислотных центров осуществляли путем частичного блокирования кислотных центров сульфокатионита Amberlyst 15 катионами Na^+ . Приготовлена серия катализаторов на основе промышленного макропористого сульфокатионита Amberlyst 15 с различным содержанием катионов Na^+ . Натрий-замещенные формы сульфокатионита Amberlyst 15 получали ионным обменом с 0,025 н водным раствором NaOH при температуре кипящей водяной бани с дальнейшим отмыванием до нейтральной реакции промывных вод. Соотношение Amberlyst 15/водный раствор NaOH варьировали таким образом, чтобы получить образцы с содержанием Na^+ от 5 до 40 % мас. Готовые образцы высушивали при 120 °С на протяжении 10 ч.

Кислотные характеристики образцов исследовали методом квазиравновесной термодесорбции (QE-TD) аммиака [12]. Предварительно образцы прогревали в вакууме при температуре 150 °С, определяемой термостабильностью образцов [13]. Десорбцию аммиака проводили в интервале температур 50—150 °С. Суммарную кислотность образцов рассчитывали по величинам сорбции аммиака при 50 °С.

Каталитические свойства образцов в процессе синтеза этил-*трет*-бутилового эфира изучали в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора. Параметры процесса: загрузка катализатора 1,5 см³; размер гранул 1—2 мм; молярное соотношение этанол/изобутилен 1,5; объемная скорость 1 ч⁻¹, газ-носитель гелий (скорость потока 20 см³/мин). Этанол использовался в виде азеотропной смеси $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 4,43$ % мас. H_2O . Температурный интервал исследований 40—120 °С. Продукты анализировали с применением газового хроматографа «Агат» с

колонкой Chromaton N-AW+10 % Carbowax 600 (диаметр 3 мм и длина 2 м) и детектором по теплопроводности.

Результаты и обсуждение

Данные по термодесорбции аммиака с поверхности сульфокатионитов различной морфологии (рис. 1) показывают, что в случае гелевого сульфокатионита КУ-2-8, все кислотные центры которого локализованы внутри полимерной фазы, количество адсорбированного аммиака остается неизменным в температурном интервале 50—150 °С. В случае макропористого сульфокатионита Amberlyst 15 при повышении температуры десорбировалась только часть аммиака. При этом значительное его количество не десорбируется с поверхности сульфокатионита даже при 150 °С.

Форма термодесорбционных кривых на рис. 1 отражает локализацию кислотных центров. Гелевый сульфокатионит можно рассматривать как модель объекта с исключительно интернальными кислотными центрами. В случае макропористого Amberlyst 15 можно предположить, что центры, с которых аммиак может десорбироваться до предела термической устойчивости образца (150 °С), расположены на внешней поверхности и в порах сульфокатионита, а центры, с которых аммиак не десорбируется, аналогичны интернальным центрам гелевого сульфокатионита. Таким образом, концентрацию экстернальных центров определяли по количеству аммиака, десорбирующегося с образцов в температурном интервале 50—150 °С, а интернальных — по остаточному количеству аммиака, адсорбированному на образцах при 150 °С.

На рис. 2, а представлено изменение суммарной концентрации кислотных центров и концентрации кислотных центров различной локализации от содержания Na^+ в сульфокатионите Amberlyst 15. Видно, что, в то время как с увеличением содержания Na^+ концентрация интернальных центров в образцах снижается довольно резко, концентрация экстернальных центров изменяется незначительно. Таким образом, снижение кислотности Amberlyst 15 при введении Na^+ происходит преимущественно за счет блокирования центров, локализованных внутри гелевых микрогранул. При этом экстернальные центры блокировка не затрагивает. Это происходит вследствие большей силы интернальных центров по сравнению с экстернальными. Указанный вывод подтверждается данными работы [14], где отмечается, что аммиак адсорбируется на кислотных центрах стехиометрически и кислотные центры реагируют с ним в порядке уменьшения их силы.

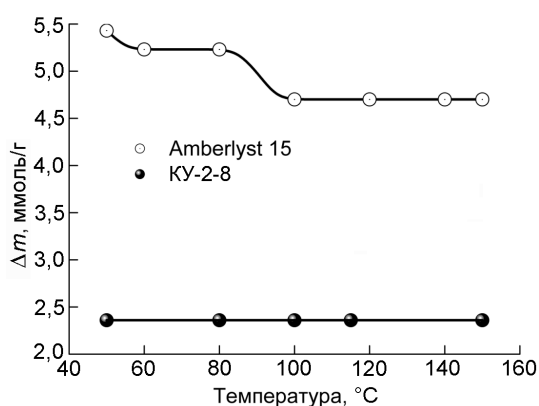


Рис. 1. Кривые квазиравновесной термодесорбции аммиака с поверхности гелевого (КУ-2-8) и макропористого (Amberlyst 15) сульфокатионитов.

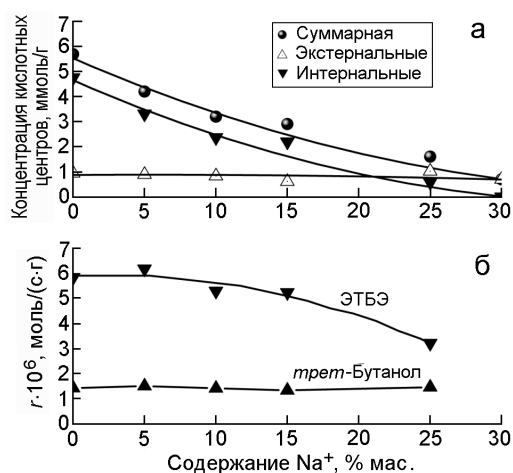


Рис. 2. Зависимость кислотных характеристик (а) и скоростей образования основного и побочного продуктов превращения изобутилена при $T = 100$ °C (б) от содержания Na^+ в образцах Amberlyst 15.

Как видно, последовательное блокирование кислотных центров сульфокатионита Amberlyst 15 катионами Na^+ приводит к существенному изменению его кислотных, а следовательно, каталитических свойств. В таблице представлены данные о конверсии изобутилена, а также селективности образования основного (ЭТБЭ) и побочного (*трет*-бутанол) продукта превращения изобутилена в присутствии исследованных образцов.

Каталитическую активность в реакционной системе (этанол + изобутилен + вода) проявляют лишь образцы Amberlyst 15 с содержанием Na^+ до 30 %. Обращает на себя внимание, что для образца Amberlyst 15 (5 % Na^+) величины конверсии и селективности по продуктам не отличаются от исходного Amberlyst 15 (0 % Na^+). Очевидно, это

объясняется тем, что в первую очередь блокировке подвергаются центры, локализованные настолько глубоко в структуре, что недоступны для реагентов и, следовательно, не участвуют в каталитической реакции.

Образец Amberlyst 15 (30 % Na^+) активен лишь при 40—60 °C. Дальнейшее блокирование кислотных центров сульфокатионита Amberlyst 15 до 40 %-ного содержания катионов Na^+ ведет к полной потере его активности. Поскольку кислотность неактивных образцов Amberlyst 15 с содержанием катионов Na^+ 30 и 40 % определяется только экстернальными центрами, при отсутствии интернальных (рис. 2, а) можно предположить, что основную роль в синтезе ЭТБЭ играют именно интернальные центры.

С повышением температуры величина конверсии изобутилена проходит через максимум, обусловленный термодинамикой процесса [15]. С увеличением содержания Na^+ в образцах температура достижения максимальной конверсии смещается от 80 °C (образцы с 0 и 5 % Na^+) до 100 °C (10 и 15 % Na^+) и 120 °C (25 % Na^+), а величина конверсии уменьшается. Селективность по ЭТБЭ с повышением температуры увеличивается, а по *трет*-бутанолу снижается. Сравнение величин селективности по основному и побочному продуктам при одинаковых температурах показывает, что с увеличением содержания натрия в образцах до 15 % соотношение продуктов превращения изобутилена остается постоянным и только для образца с 25 % Na^+ в продуктах превращения возрастает доля *трет*-бутанола.

На рис. 2, б представлена зависимость скоростей образования ЭТБЭ и *трет*-бутанола (в молях продукта, образующегося в единицу времени на единицу массы катализатора) от содержания катионов Na^+ в Amberlyst 15. Как видно, при увеличении содержания Na^+ в образцах скорость образования ЭТБЭ снижается. Сопоставление данных, представленных на рис. 2, а и б, показывает, что введение в Amberlyst 15 катионов Na^+ приводит к уменьшению количества интернальных кислотных центров за счет их блокировки и, как следствие, к снижению скорости образования ЭТБЭ. Поэтому можно предположить, что этил-*трет*-бутиловый эфир образуется преимущественно при участии интернальных кислотных центров сульфокатионита. В то же время скорость побочной реакции образования *трет*-бутанола при изменении содержания Na^+ остается практически неизменной (рис. 2, б). Это может свидетельствовать о том, что указанная реакция протекает при участии преимущественно экстернальных кислотных центров, концентрация которых с увеличением содержания Na^+ также практически не изменяется.

Каталитические свойства Amberlyst 15 с различным содержанием катионов Na⁺

Содержание Na ⁺ , % мас.	Температура, °C				
	40	60	80	100	120
	Конверсия изобутилена, %				
0	50,2	73,2	80,0	77,3	67,7
5	31,5	70,7	79,9	77,3	67,7
10	18,0	40,3	70,7	73,9	67,9
15	18,5	29,0	64,8	65,3	60,4
25	11,7	15,3	19,9	39,9	55,4
30	6,0	0,3	0	0	0
40	Неактивен				
	Селективность по этил- <i>трет</i> -бутиловому эфиру, %				
0	54,9	72,0	78,7	80,4	82,1
5	54,9	72,0	78,7	80,4	82,1
10	63,1	52,9	72,3	78,7	81,8
15	83,0	47,7	70,3	79,6	82,3
25	65,9	35,2	44,2	62,9	77,5
30	74,9	100,0	0	0	0
	Селективность по <i>трет</i> -бутанолу, %				
0	45,2	28,0	21,4	19,7	17,9
5	45,2	28,0	21,4	19,7	17,9
10	36,9	47,1	27,7	21,3	18,2
15	17,0	52,3	29,7	20,4	17,7
25	34,1	64,8	55,8	37,1	22,5
30	25,1	0	0	0	0

Таким образом, методом квазиравновесной термодесорбции аммиака установлено наличие в структуре сульфокатионита Amberlyst 15 кислотных центров различной локализации: интернальные и экстернальные. Последовательная блокировка сульфогрупп в Amberlyst 15 катионами Na⁺ приводит к снижению их суммарной концентрации, происходящей преимущественно за счет уменьшения концентрации интернальных кислотных центров.

Установлено, что изменение скорости образования как основного, так и побочного продуктов происходит симбатно с изменением концентрации центров различной локализации. С увеличением содержания катионов натрия скорость образования *трет*-бутанола не изменяется, как и концентрация экстернальных центров. В то же время скорость образования ЭТБЭ снижается симбатно с уменьшением концентрации интернальных центров.

Таким образом, полученные результаты позволяют сделать вывод, что интернальные центры преимущественно активны в процессе синтеза

этил-*трет*-бутилового эфира, в то время как на экстернальных кислотных центрах протекает побочная реакция образования *трет*-бутанола с участием конкурирующего реагента — воды.

Авторы выражают благодарность В. Л. Стружко за приготовление образцов и Т. Г. Серебряный за проведение QETD-эксперимента.

Литература

1. Westphal G. A., Krahl J., Brüning T. et al. // Toxicology. — 2010. — **268**. — P. 198—203.
2. Yang B.-L., Yang S.-B., Yao R. // React. Funct. Polymers. — 2000. — **44**. — P. 167—175.
3. Yee K.-F., Mohamed A. R., Tan S. H. // Renew. Sustain. Energy Rev. — 2013. — **22**. — P. 604—620.
4. Clark J. H., Luque R., Matharu A. S. // Ann. Rev. Chem. Biomol. Eng. — 2012. — **3**. — P. 183—207.
5. Badia J. H., Fité C., Bringué R. et al. // Appl. Catal. A. — 2013. — **468**. — P. 384—394.

6. *Degirmenci L., Oktar N., Dogu G.* // Ind. Eng. Chem. Res. — 2009. — **48**. — P. 2566—2576.
7. *Umar M., Patel D., Saha B.* // Chem. Eng. Sci. — 2009. — **64**. — P. 4424—4432.
8. *Corain B., Zecca M., Jerabek K.* // J. Mol. Catal. A. — 2001. — **177**. — P. 3—20.
9. *Siril P. F., Brown D. R.* // J. Mol. Catal. A. — 2006. — **252**. — P. 125—131.
10. *Dooley K. M., Williams J. A., Gates B. C.* // J. Catal. — 1982. — **74**. — P. 361—372.
11. *Auroux A.* // Top. Catal. — 1997. — **4**. — P. 71—89.
12. *Vlasenko N. V., Kochkin Yu. N., Topka A. V. et al.* // Appl. Catal. A. — 2009. — **362**. — P. 82—87.
13. www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/06423.
14. *Siril P. F., Davison A. D., Randhawa J. K. et al.* // J. Mol. Catal. A. — 2007. — **267**. — P. 72—78.
15. *Vlasenko N. V., Kochkin Yu. N., Filippov A. P. et al.* // Catal. Commun. — 2011. — **12**. — P. 1142—1145.

Поступила в редакцию 29 марта 2017 г.

В окончательном варианте 5 апреля 2017 г.

Вплив локалізації кислотних центрів сульфокатіоніту Amberlyst 15 на його каталітичні властивості у синтезі етил-*трет*-бутилового ефіру

Ю. М. Кочкин, Н. В. Власенко, П. Є. Стрижак

Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України
просп. Науки, 31, Київ 03028, Україна. E-mail: yukochkin@gmail.com

З'ясовано роль локалізації кислотних центрів макропористого сульфокатіоніту Amberlyst 15 у процесі синтезу етил-трет-бутилового ефіру. Шляхом часткового блокування кислотних центрів катіонами Na^+ встановлено, що інтернальні кислотні центри переважно активні в цільовій реакції, а на екстернальних кислотних центрах відбувається побічна реакція утворення трет-бутанолу.

Ключові слова: сульфокатіоніти, етил-*трет*-бутиловий ефір, етанол, ізобутилен, Amberlyst 15, локалізація, кислотні центри.

Effect of Acid Site Localization in Sulfonic Resin Amberlyst 15 on Its Catalytic Properties in Ethyl *tert*-Butyl Ether Synthesis

Yu. N. Kochkin, N. V. Vlasenko, P. E. Strizhak

L. V. Pysarzhevsky Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine
Prosp. Nauky, 31, Kyiv 03028, Ukraine. E-mail: yukochkin@gmail.com

*The role of acid sites localization in macroporous sulphonic resin Amberlyst 15 during ethyl *tert*-butyl ether synthesis has been clarified. By partially blocking of acid sites with Na^+ cations, it has been found that the internal acid sites are predominantly active in the target reaction, and a side reaction of the *tert*-butanol formation takes place at the external acid sites.*

Key words: sulfonic resins, ethyl *tert*-butyl ether, ethanol, isobutylene, Amberlyst 15, localization, acid sites.