

Дослідження каталітичної активності кислотних гетерогенних каталізаторів в синтезі дізопропілового ефіру

Р.В. Корж, С.Л. Мельникова, В.А. Бортишевський

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02094 Київ, вул.Мурманська,1; факс: (044) 573-25-52*

Досліджено перебіг реакцій гідратації пропену, алкілування і міжмолекулярної дегідратації пропан-2-олу в присутності алюмомолібденового, цеолітного та сульфокатіонітного каталізаторів. Синтези проводили в проточному реакторі в інтервалі температур 120–280 °С, під тиском 2,0 МПа, при мольному співвідношенні вода (або пропан-2-ол)/пропен, яке дорівнювало одиниці, об'ємній швидкості подачі пропену (пропан-2-олу – в реакції дегідратації) 1 год⁻¹. Вивчено залежності конверсії вихідних реагентів від температури. Встановлено, що максимальну активність в досліджуваних реакціях виявляє сульфокатіоніт MSC-H. Конверсія пропену в реакції гідратації досягає 4,82 % (15,5 % теоретичного). Значення конверсії пропан-2-олу в реакціях алкілування і міжмолекулярної дегідратації становлять 14,68 і 25,2 % (відповідно 44,1 і 64,6 % від теоретичного).

Нафтопереробна промисловість України щорічно виробляє близько 3 млн т бензину прямої перегонки [1], який не може бути безпосередньо використаний у двигунах внутрішнього згоряння через низькі антидетонаційні характеристики. Останні можна значно підвищити шляхом введення до його складу високооктанових присадок, зокрема таких кисеньвмісних сполук, як спирти та прості ефіри. Ці оксигенати є альтернативою органічним сполукам свинцю, які в розвинутих країнах заборонено для використання внаслідок їх токсичності. Тому починаючи з 1990 р. зарубіжними фірмами широко розробляються і впроваджуються процеси синтезу метил-трет.-бутилового ефіру [2, 3], етил-трет.-бутилового та метил-трет.-амілового ефірів [4, 5].

Серед простих ефірів на особливу увагу заслуговує ді-ізо-пропіловий ефір (ДІПЕ). За своїми основними характеристиками він близький до згаданих вище ефірів (таблиця) [6, 7]. Суттєвими перевагами ДІПЕ перед рештою оксигенатів є можливість його синтезу з пропену і води, низька розчинність в останній та низький тиск парів.

Нині в промисловості ДІПЕ одержують як побічний продукт синтезу ізопропанолу (ІПС) шляхом прямої гідратації пропену в присутності концентрованої сірчаної, нанесеної фосфорної кислот або кислотної катіонообмінної смоли [8–10]. У той же час у численних патентах пропонується багатонаправне виробництво ДІПЕ з пропену і води одностадійним [11, 12] та двостадійним способами [13, 14] або ж двостадійним способом з використанням екстрактивної дистиляції [15]. У цих процесах як каталізатори пропонуються нанесені гетерополексиди [16, 17], алюмооксиди [8, 9, 18], цеоліти типу ZSM, MCM, β [19–21], сульфовані катіонообмінні смоли типу Amberlyst [6, 22].

Основні характеристики найпоширеніших високооктанових оксигенатів [6].

Характеристика	Оксигенат					
	ДІПЕ	МТБЕ	ЕТБЕ	TAME	Етанол	Метанол
Октанове число зм'ясування (ДМ+ММ)/2	105	109	110	105	119	120
Тиск насичених парів, кПа (38 °С)	16	32	16	17	72	>120
Вміст кисню, % (мас.)	16	18	16	16	35	50
Розчинність у воді	Низька	Низька	Низька	Низька	Висока	Висока

Дана стаття присвячена порівняльному дослідженню активності каталізаторів різної природи в процесі синтезу дізопропілового ефіру з пропену і води. Предметом дослідження є реакції гідратації пропену, алкілування і міжмолекулярної дегідратації пропан-2-олу на алюмомолібденовому каталізаторі, водневій формі цеоліту ЦВК (аналог H-ZSM-5), сильнокислотному сульфокатіоніті DOWEX MSC-1 (США) у водневій формі.

Експериментальна частина

Приготування зразків каталізаторів та їх характеристика. Експериментальне дослідження реакцій синтезу ДІПЕ здійснювали в присутності вищезазначених твердих кислотних каталізаторів різної природи.

Промисловий γ -оксид алюмінію модифікували молібдат-аніоном за методикою [22] (концентрація MoO_4^{2-} – 12 % (мас.) у перерахунку на MoO_3).

Цеолітний каталізатор одержували на базі модифі-

кованого висококремнеземного цеоліту ЦВК-ХІ-А виробництва дослідного заводу ВНІПН (Нижній Новгород, Росія), сформованого в гранули розміром 1–2 мм зі зв'язуючим (10 % (мас.) SiO_2). Модифікування вихідного цеоліту ЦВК-ХІА здійснювали за методикою гідротермального іонного обміну. З метою видалення органічних катіонів прожарений при 580–600 °С цеоліт тричі обробляли 1н. водним розчином NH_4NO_3 при 180–200 °С протягом 2 год в обертовому автоклаві з наступним промиванням дистильованою водою до негативної реакції на NO_3^- . Кількість заміщених катіонів натрію визначали полум'яно-фотометричним методом за величиною концентрації Na^+ у фільтратах. Після цього зразки просушували при 120 °С протягом 2 год і прожарювали при 580–600 °С продовж 4 год. Амонійна форма цеоліту розкладалася в процесі активації з утворенням водневої. Ступінь іонного обміну на протони для отриманих зразків становив 95,8 % обмінної ємності цеоліту.

Сульфокатіоніт MSC-H виробництва фірми DOWEX (США) використовували у товарній формі. Повна обмінна ємність катіоніту – 4,9 мг-екв./г; зернистість – 0,42–1,2 мм.

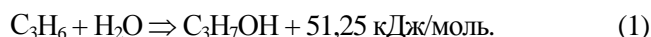
Вихідні реагенти. У ролі вихідних реагентів використовували бідистильовану воду, пропан-2-ол кваліфікації “ч” (Німеччина) та пропен. Останній одержували шляхом дегідратації попередньо перегнаного пропан-2-олу марки “ч” у присутності активного оксиду алюмінію при 300 °С [23]. Очищення одержаного пропену здійснювали у дві стадії: утворену воду і пропан-2-ол, що не прореагував, відділяли в охолоджуваній льодом ловушці, а додаткове осушування продукту проводили у двох послідовно з'єднаних адсорберах, заповнених відповідно гранульованим КОН і прожареним гранульованим оксидом алюмінію.

Каталітичні реакції. Реакції гідратації пропену, алкілування та міжмолекулярної дегідратації пропан-2-олу проводили в каталітичній установці проточного типу під тиском 2,0 МПа при мольному співвідношенні вода (пропан-2-ол)/пропен = 1/1 і об'ємній швидкості подачі пропену (або пропан-2-олу в реакції міжмолекулярної дегідратації) 1 год⁻¹. Дослідження здійснювали в інтервалі температур 120–280 °С (для сульфокатіоніту – 120–160 °С). Зразки продукту відбирали щогодини й аналізували методом газо-рідинної хроматографії на хроматографі “Хром-4” з полум'яно-іонізаційним детектором. Аналіз проводили на скляній колонці довжиною 3,5 м з внутрішнім діаметром 3 мм, заповненій сорбентом – 15 % Карбовакс-1500 на хроматоні N-AW-HMDS зернистістю 0,25–0,315 мм. Температура хроматографічної колонки становила 100 °С, температура випаровувача – 150 °С, витрати газу-носія (аргону) – 40 мл/хв. Для розрахунку хроматограм використовували метод абсолютного градування.

Результати дослідження та їх обговорення

Результати досліджень подано у вигляді рисунків, що характеризують конверсію вихідних реагентів у продукти реакції. Поряд з експериментальними результатами для порівняння наведено значення конверсії реагентів, розраховані за термодинамічними даними [24].

Гідратація пропену. Кислотно-каталізована реакція гідратації пропену описується рівнянням [25]



Позитивне значення теплового ефекту реакції свідчить про несприятливий з погляду термодинаміки вплив температури на вихід цільових продуктів реакції. Розрахункові значення конверсії пропену зменшуються зі зростанням температури за експоненціальним законом, причому найбільш різко в діапазоні 120–220 °С – від 48 до 8 %.

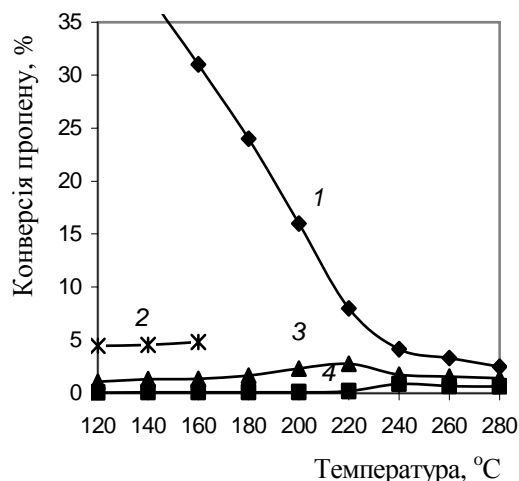


Рис. 1. Залежність конверсії пропену в реакції його гідратації: 1 – розрахунок, 2 – на MSC-H, 3 – на H-ЦВК, 4 – на $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$

На рис. 1 теоретичні дані порівнюються з одержаними при різних температурах експериментальними значеннями конверсії пропену в реакції гідратації в присутності досліджуваних каталізаторів. Як свідчать результати експерименту, температурна залежність каталітичної активності твердих каталізаторів на неорганічній основі має екстремальний характер. Максимум активності припадає на температуру 220–240 °С. Ці умови, як показали розрахунки, є несприятливими для ефективного перебігу процесу. За всіх умов на висококремнеземному цеолітному каталізаторі H-ЦВК конверсія пропену значно вища, ніж на алюмомолібденовому. Відповідно температура максимальної активності цеолітного каталізатора на 20 °С нижча і становить 220 °С для цеоліту проти 240 °С для $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. Значення максимальної конверсії пропену для цеоліту і алюмомолібденіксу дорівнюють відповідно 2,76 і

0,86 %, що становить 34,5 і 41,9 % теоретично можливого виходу за зазначених умов. Зменшення конверсії при подальшому зростанні температури пояснюється інтенсифікуванням зворотної реакції – внутрішньомолекулярної дегідратації утвореного спирту, що підтверджується і результатами розрахунку (рис. 1).

Конверсія пропену в присутності катіоніту MSC-H в інтервалі температур 120–160 °C майже вдвічі перевищує одержані в оптимальних умовах відповідні дані для Н-ЦВК і в 6 разів – для модифікованого Al_2O_3 . Цікаво, що в досліджуваному діапазоні температур (120–160 °C) конверсія пропену в присутності сульфокатіоніту практично не залежить від температури. Цей результат можна пояснити сумісним взаємно компенсуючим впливом двох факторів: зростанням активності каталізатора і погіршенням термодинамічно сприятливих умов перебігу реакції з підвищенням температури. При 160 °C конверсія пропену на сульфокатіоніті сягає 4,82 %, що становить 15,5 % теоретичного значення.

Селективність реакції гідратації по ізопропанолу в діапазоні температур 120–160 °C для каталізатора MSC-H не залежить від зміни температури і має значення 95–98 %, що перевищує відповідні дані для решти зразків (рис. 2). Трохи нижча і не залежна від температури селективність по ППС спостерігається для цеолітного каталізатора (90–95 %), а для модифікованого γ -оксиду алюмінію вона зростає від 13 % при 120 °C до 60 % при 240 °C симбатно зміні конверсії пропену.

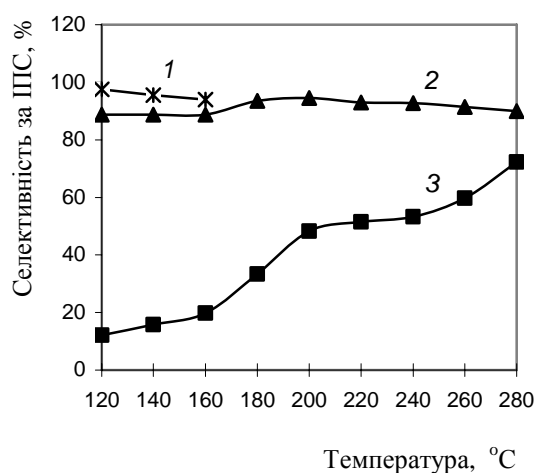


Рис. 2. Залежність селективності реакції гідратації пропену: 1 – на MSC-H, 2 – на Н-ЦВК, 3 – на MoO_3/Al_2O_3

Алкилування пропан-2-олу пропеном. Реакція алкилування пропан-2-олу пропеном описується рівнянням



Подібно до реакції гідратації пропену очікувана з погляду термодинаміки конверсія спирту в реакції С-О-алкилування має різко знижуватися з підвищенням температури в температурному інтервалі 120–240 °C (рис. 3). Проте експериментально одержані залежно-

сті конверсії пропан-2-олу в реакції алкилування від температури свідчать про те, що з її підвищенням для досліджуваних каталізаторів як органічної, так і неорганічної природи спостерігається збільшення ступеня конверсії спирту до діізопропілового ефіру. Для алюмомолібденового і цеолітного каталізаторів це зростання стає помітним, починаючи з 200 °C, а для сульфокатіонітного – зі 120 °C. Температурна залежність конверсії пропан-2-олу (або пропену) має екстремальний характер, досягаючи максимуму для MSC-H при 140 °C (14,68 %), для Н-ЦВК при 220 °C (4,12 %) і для MoO_3/Al_2O_3 при 240 °C (2,45 %). При цьому вихід діізопропілового ефіру на досліджуваних каталізаторах становить відповідно 44,1; 56,4 і 84,5 % теоретичного значення. Зменшення конверсії ізопропанолу з подальшим підвищенням температури можна пояснити зміщенням рівноваги реакції при одержанні ДПЕ зі спирту та алкелу в бік деалкилування.

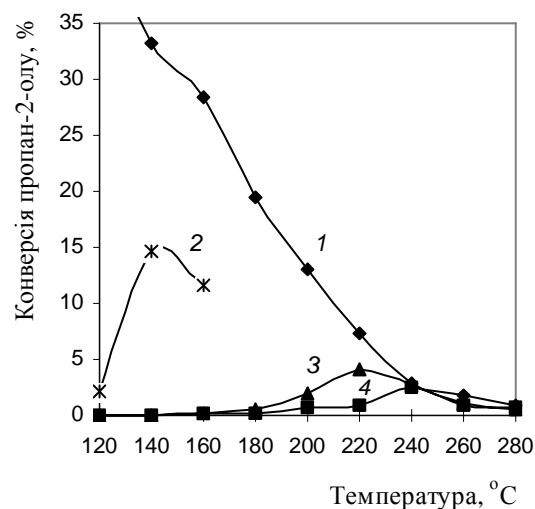


Рис. 3. Залежність конверсії пропан-2-олу в реакції алкилування пропан-2-олу: 1 – розрахунок, 2 – на MSC-H, 3 – на Н-ЦВК, 4 – на MoO_3/Al_2O_3

Кореляція між зміною селективності алкилування по ДПЕ при підвищенні температури і конверсією ізопропанолу практично відсутня (рис. 3, 4). Зокрема, в продуктах реакції алкилування, одержаних в присутності сульфокатіоніту, не відмічено інших компонентів, крім ДПЕ. Селективність реакції в наведеному випадку становить 100 %. Для цеолітного каталізатора значне збільшення селективності спостерігається, починаючи з 140 °C, при 220–260 °C вона досягає 97–98 %, а потім дещо знижується внаслідок утворення продуктів олігомеризації. Максимальна селективність каталізатора MoO_3/Al_2O_3 спостерігається при 240 °C і становить 75–78 %, а характер отриманої залежності відповідає характеру зміни конверсії від зростання температури.

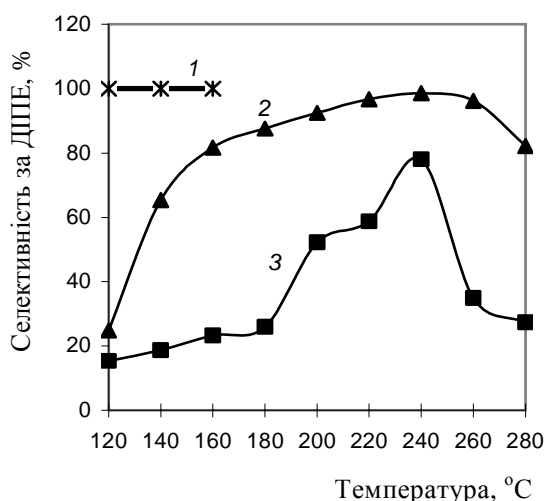
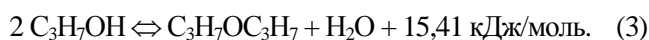


Рис. 4. Залежність селективності реакції алкілування пропан-2-олу: 1 – на MSC-H, 2 – на H-ЦВК, 3 – на MoO₃/Al₂O₃

Міжмолекулярна дегідратація пропан-2-олу. Реакція міжмолекулярної дегідратації пропан-2-олу описується рівнянням



Тепловий ефект реакції дегідратації є позитивним, але значно нижчим за два попередніх. Це означає, що з погляду термодинаміки підвищення температури повинно менше гальмувати перебіг реакції, відповідно залежність теоретичних значень конверсії ізопропанолу від температури має уповільнений характер.

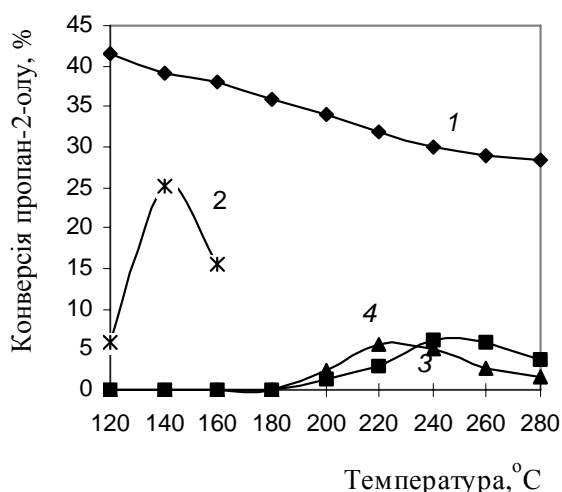


Рис. 5. Залежність конверсії пропан-2-олу в реакції міжмолекулярної дегідратації пропан-2-олу: 1 – розрахунок, 2 – на MSC-H, 3 – на H-ЦВК, 4 – на MoO₃/Al₂O₃

Експериментальні величини конверсії пропан-2-олу в ДПЕ в реакції міжмолекулярної дегідратації спирту наведено на рис. 5. Дослідні криві не відтворюють

профілю розрахункових значень – активність катализаторів виявляється лише в певному діапазоні температур, що і спостерігається під час проведення реакції. Конверсія ПС досягає максимального значення для MSC-H при 140 °C – 25,2 %, для H-ЦВК при 220 °C – 5,66 % і для MoO₃/Al₂O₃ при 240 °C – 6,06 %, що становить відповідно 64,6; 16,6 і 20,2 % теоретично можливих виходів. Зменшення виходу ДПЕ при подальшому зростанні температури пов'язане з переважною реакцією внутрішньомолекулярної дегідратації ізопропанолу, внаслідок якої утворюється пропен і відбувається деяка олігомеризація останнього. За умов оптимальних температур конверсія ізопропанолу в ДПЕ в присутності сульфокатіонітного катализатора MSC-H майже в 4 рази перевищує значення, одержані для катализаторів на неорганічній основі.

Висновки

Досліджено процес гідратації пропену, алкілування і міжмолекулярної дегідратації пропан-2-олу в присутності кислотних гетерогенних катализаторів різної природи – алюмомолібденового, цеолітного та сульфокатіонітного. На даних катализаторах вивчено залежність конверсії вихідних реагентів від температури. Встановлено, що на катализаторах неорганічної природи криві залежності конверсії для всіх досліджених реакцій мають екстремальний характер з точками перегину при 220–240 °C. Для катіонообмінної смоли на основі сульфополістиролдівинілбензолу MSC екстремальна температурна залежність конверсії з максимумом при 140 °C спостерігається лише для процесів алкілування та міжмолекулярної дегідратації спирту. В реакції гідратації конверсія пропену з підвищенням температури зростає в незначній мірі. Показано, що максимальну активність в реакціях утворення діізопропілового ефіру серед досліджуваних катализаторів виявляє MSC-H. Максимальне значення конверсії пропену для цього катализатора досягає 4,82 %, що становить 15,5 % теоретичного. У реакції алкілування та міжмолекулярної дегідратації пропан-2-олу конверсія останнього становить 14,68 і 25,2 % (відповідно 44,1 і 64,6 % теоретичного значення).

Таким чином, серед досліджуваних катализаторів найвищу активність в реакціях, що приводять до утворення діізопропілового ефіру, виявляє сильнокислотний сульфокатіоніт.

Література

1. Бурлака В.Г., *Інвестиційні проблеми нафтоперобки України*, Київ, Ін-т економіки НАН України, 1999.
2. Капустин П.П., Ворожейкин А.П., Рязанов Ю.И. и др., *Пат.* 2063398 Россия, Опубл. 10.07.1996.
3. Nocca J.-L., Leonard L., Gaillard J.-F. et al., *Pat.* 4847431 USA, Publ. 11.08.1989.

4. Chodorge J.A., Commereuc D., Torck B. et al., *Заявка* 2733978 Франция, Оpubл. 15.11.1996.
5. Gupta V.P., Pat. 5292964 USA, Publ. 08.03.1994.
6. Heese F.P., Dry M.E., Möller K.P., *Catal. Today*, 1999, **49**, 327–335.
7. Hoffman H., *Hydrocarbon Processing*, 1980, (2), 57–59.
8. Лебедев Н.Н., *Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза*, Учеб. для вузов, Москва, Химия, 1988.
9. Полякова З.П., *Химическая промышленность за рубежом*, 1980, **4** (208), 54–68.
10. Андреас Ф., Греббе К., *Химия и технология пропилена*, Ленинград, Химия, 1969.
11. Marker T.L., Keesom W.H., Schmidt R. et al., *AIChE Annual Meeting*, 1993.
12. Yokomizo A., Cosmo Sogo K., *Заявка* 8-333291 Япония, Оpubл. 17.12.1996.
13. Marker T.L., Hammershaimb H.U., Marinangeli R. et al., *AIChE Annual Meeting*, 1993.
14. Child J.E., Choi B.C., Ragonese F.P., Pat. 4935552 USA, Publ.07.08.1990.
15. Marker T.L., Funk G.A., Hammershaimb H.U., Pat. 5504258, Publ. 17.03.1996.
16. Marme F., Coudurier G., Vedrine J.C., *Microporous and Mesoporous Materials*, 1998, **22** (1–3), 151–163.
17. Izumi Y., Hisano K., Hida T., *Appl. Catal. A: General*, 1999, **181** (2), 277–282.
18. Корж Р.В., Мельникова С.Л., Бортишевский В.А., *Катализ и нефтехимия*, 2000, (5/6), 55–58.
19. Chin A.A., Saeger R.B., Stoos J.A., Pat. 5420360 USA, Publ. 30.05.1995.
20. Tao K., Li W., Li H. et al., *Appl. Catal. A: General*, 1999, **139**, 43–49.
21. Sonnemans M.H.W., *Ibid.*, 1993, **94**, 215–229.
22. Jarecka T., Datka J., *Ibid.*, 1999, **184**, 203–209.
23. Рапопорт Ф.М., Ильинская А.А., *Лабораторные методы получения чистых газов*, Москва, Госхимиздат, 1963.
24. Бортишевский В.А., Корж Р.В., *Хім. пром-сть України*, 2000, (5), 38–41.
25. Бреслоу Р., *Механизмы органических реакций*, Москва, Мир, 1968.

Надійшла до редакції 13 лютого 2001 р.

Исследование каталитической активности кислотных гетерогенных катализаторов в синтезе диизопропилового эфира

Р.В. Корж, С.Л. Мельникова, В.А. Бортышевский

*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
Украина, 02094 Киев, ул. Мурманская 1; факс: (044) 573-25-52*

Исследовано протекание реакций гидратации пропена, алкилирования и межмолекулярной дегидратации пропан-2-ола в присутствии алюмомолибденового, цеолитного и сульфокатионитного катализаторов. Синтезы проводили в проточном реакторе в интервале температур 120–280 °С, под давлением 2,0 МПа, при мольном соотношении вода (или пропан-2-ол)/пропен равняется единице, объемной скорости подачи пропена (пропан-2-ола – в реакции дегидратации) 1 ч⁻¹. Изучены зависимости конверсии исходных реагентов от температуры. Установлено, что максимальную активность в исследуемых реакциях проявляет сульфокатионит MSC-H. Конверсия пропена в реакции гидратации достигает 4,82 % (15,5 % теоретического). Значения конверсии пропан-2-ола в реакциях алкилирования и межмолекулярной дегидратации составляют 14,68 и 25,2 % (соответственно 44,1 и 64,6 % теоретического).

The Study of Heterogeneous Acidic Catalysts Activity in Diisopropyl Ether Synthesis

R.V. Korzh, S.L. Melnikova, V.A. Bortyshevsky

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, National Academy of Science of Ukraine,
1, Murmanskaya Str., Kyiv, 02094 Ukraine; Fax: (044) 573-25-52*

The propene hydration and propane-2-ol alkylation and extramolecular dehydration reactions over MoO₃/Al₂O₃, ZSM-5 type zeolite and cationic resin MSC-H have been investigated. The syntheses have been performed in a flow reactor under such conditions as: temperature = 120–280 °C; pressure = 2,0 MPa; water (propane-2-ol) / propene molar ratio = 1. The conversions of initial reactants as a function of temperature have been studied. MSC-H has been established to have the highest activity. Propene conversion on hydration is 4,82 %. Propane-2-ol conversion on alkylation and extramolecular dehydration is 14,68 and 25,2 %.