

Получение диизопропилового эфира в присутствии оксида титана, модифицированного гетерополикислотой

Химия и химическая технология

Юсубова С.Э.

*НИИ Геотехнологические проблемы нефти, газа и химия
Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности
E-mail: yusubovasabina.83@gmail.com*

Изучена каталитическая активность диоксида титана и его модифицированных фосформолибденовой гетерополикислотой аналогов в процессе превращения изопропилового спирта. Установлено, что ввод 10% фосформолибденовой гетерополикислоты в состав диоксида титана позволил увеличить длительность стабильной работы катализатора и более, чем в 1.5 раза его селективность по диизопропилому эфиру. Выдвинуто предположение о том, что образование диизопропилового эфира в присутствии немодифицированного диоксида титана идет по слитному механизму, а в присутствии модифицированного – по ударному. Смена механизма образования диизопропилового эфира связана с изменением распределения кислотно-основных активных центров: до модификации на поверхности диоксида титана присутствуют сильные и слабые люьюсовские кислотные и бренстедовские основные центры, ввод модификатора блокирует сильные бренстедовские основные центры, образуя новый тип – бренстедовские основные, в качестве которых выступают атомы кислорода.

Ключевые слова: изопропиловый спирт, каталитические свойства, фосформолибденовая гетерополикислота, слитный механизм, ударный механизм.

Введение

Термодинамически превращения предельных одноатомных алифатических спиртов могут сопровождаться широким спектром получаемых ценных нефтехимических продуктов: олефинов, водорода, кислородсодержащих соединений и т.д. [1-6]. Поэтому в конечном итоге основным критерием эффективности процесса будет являться селективность используемого катализатора.

Одним из перспективных направлений превращений предельных одноатомных спиртов является получение простых эфиров. Эти кислородсодержащие соединения используются в медицине, органическом синтезе, процессах экстракции, при производстве красителей и лаков, в качестве оксигенатов и пр. Последнее направление особенно востребовано в связи с мерами по улучшению экологических показателей топлив.

Эфиры являются эффективными кислородсодержащими добавками к «реформулированным» бензинам: они имеют высокое октановое число (дорожное 102-110), хорошую растворимость в бензине и низкую в воде (1 - 4 масс.%), умеренные значения температуры кипения и упругости паров, а также способствуют улучшению формулы выхлопных газов автомобилей [7-9].

Среди эфиров весьма перспективной добавкой к автомобильным бензинам является диизопропиловый эфир (ДИПЭ), который выгодно отличается от других эфиров гораздо большей доступностью сырья. В частности, ресурсы пропилена в несколько раз превышают ресурсы изобутилена и изоамиленов, используемых для промышленного получения трет-бутилметилового, трет-бутилэтилового, трет-амилметилового и трет-амилэтилового эфиров. Кроме олефинов каталитического крекинга, для получения ДИПЭ можно использовать пропилен, получаемый в процессе пиролиза, а также отходы производства ацетона и изопропилового спирта, что позволяет в перспективе наладить его получение практически на любом нефтеперерабатывающем, нефтехимическом производстве.

Анализ имеющихся в литературе данных показал, что наиболее изученными катализаторами процесса получения простых эфиров межмолекулярной дегидратацией спиртов являются сульфированные ионообменные смолы, алюмосиликаты и нанесенные оксиды, в частности, оксид циркония [10-12]. В качестве модификаторов внимание исследователей в последнее время привлекают гетерополикислоты (ГПК) структуры Кеггина. По данным авторов [12] ГПК, нанесенные на оксид кремния, позволяют получить высокоселективные активные каталитические системы получения ДИПЭ.

Постановка задачи

В предыдущих работах [13-15] нами были изучены каталитические свойства η -оксида алюминия, модифицированного фосформолибденовой ГПК в процессе превращения изопропилового спирта. Было установлено, что модифицирование приводит к увеличению активности и селективности η -оксида алюминия по кислородсодержащим продуктам. Целью настоящей работы является изучение влияния фосформолибденовой ГПК, нанесенной на оксид титана (IV), на проявляемые системой каталитические свойства в процессе превращения изопропилового спирта.

Решение задачи

В качестве носителя был использован промышленный диоксид титана TiO_2 (Evonik Resource Efficiency GmbH, содержание анатаза составляет 90%). Модифицированные образцы заданного состава готовили пропиткой оксида титана (IV) раствором ГПК в водном растворе аммиака (из расчета ГПК на TiO_2) на предварительно прокаленный в течение 3 ч до 200°C носитель.

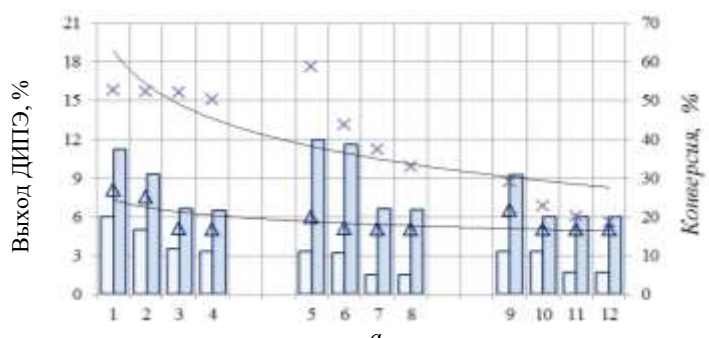
Каталитические свойства исходного и модифицированного TiO_2 изучали на проточной установке при температурах 150 и 200°C , объемной скорости подачи сырья 75 ч^{-1} . Выбор именно этих температур был продиктован данными предварительных экспериментов, в ходе которых было установлено, что при 250° изопропиловый спирт превращается исключительно в пропилен. Подробное описание методики проведения эксперимента и анализов представлены в [13].

В ходе предварительных экспериментов было установлено, что в присутствии немодифицированного диоксида титана продуктами конверсии изопропилового спирта являются как продукты дегидратации, так и дегидрогенизации. Можно сказать, что в отличие от данных по ГПК, нанесенной на оксид алюминия [13], в присутствии оксида титана в ходе дегидрогенизации образуется исключительно ДИПЭ (следы ацетона были обнаружены только у 5% ГПК/ TiO_2 при 200°C). В таблице представлены данные о влиянии длительности процесса (с учетом перерывов «на отдых») на показатели активности исходного немодифицированного диоксида титана при различных температурах. Отмечены характерные температурные особенности: при 150°C наибольшее значение конверсии отмечено в первый час работы катализатора, а далее после небольшого снижения, показатель конверсии стабилизируется; при 200°C тенденция диаметрально противоположная – конверсия возрастает с увеличением длительности процесса.

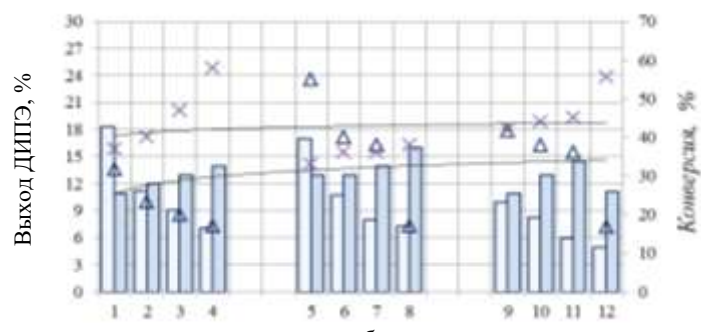
В зависимости от длительности процесса при 150 и 200°C селективность по продуктам дегидрогенизации – ДИПЭ также проявляет противоположный характер: при 150°C

Таблица. Влияние длительности на конверсию изопропилового спирта в присутствии TiO₂ и селективность по продуктам дегидрогенизации

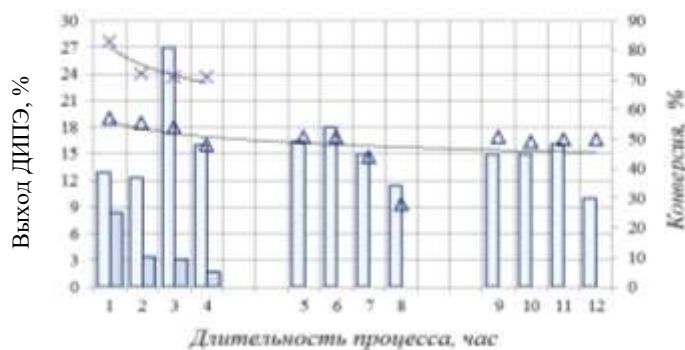
Длительность, час	150°C		200°C	
	K, %	S, %	K, %	S, %
1	67.4	35.31	67.7	10.03
2	66	31.21	68	33.33
3	66	30.01	68.3	33.67
4	66	33.33	69	17.21
5	64.3	22.24	60	45.02
6	65.1	17.82	62	41.94
7	65.1	17.82	67	32.84
8	63.3	22.59	68	22.06
9	66.4	32.38	59	40.68
10	63.2	22.15	61	37.70
11	58.7	20.10	66	34.85
12	58.8	29.93	68	32.35
13	64.7	33.38	65	32.31
14	61.5	28.13	68	35.29
15	63.5	24.25	71	32.39
16	56	32.14	73	30.14



а



б



с

Рис.1. Зависимость выхода ДИПЭ (гистограмма: при 150°C (□) и 200°C (▨)) и конверсии изопропилового спирта (сплошные линии при 150°C (Δ) и 200°C (x)) от содержания модификатора

она проходит через минимум, тогда как при 200°C, напротив, – через максимум. Наибольшие показатели селективности при 150°C были отмечены в первый час работы и составляли 35.31%, а при 200°C – на пятом часу, достигая 45.02%. Очевидно, что немодифицированный исходный диоксид титана сам по себе является достаточно активным катализатором конверсии изопропилового спирта до ДИПЭ.

На рис.1 приведены сравнительные характеристики конверсии спирта и выхода ДИПЭ от температуры и длительности процесса для диоксида титана, содержащего 5% ГПК/TiO₂ (рис.1, а), 7% ГПК/TiO₂ (рис.1, б) и 10% ГПК/TiO₂ (рис.1, в) модификатора. Согласно представленным результатам проявляемая активность по ДИПЭ симбатна конверсии изопропилового спирта.

5% ГПК/TiO₂ проявляет относительно низкую каталитическую активность. При этом характер зависимости конверсии от длительности процесса при обеих температурах сходен с немодифицированным оксидом титана при 150°C (см.табл.), проявляя максимальные показатели в первые часы работы, в последующем снижаясь. Наивысший показатель конверсии при 150°C составлял 27%, что почти в 2.5 раза ниже, чем у немодифицированного. Повышение температуры процесса до 200°C сопровождалось значительным ростом конверсии (до 58.6%), которая, однако, также была ниже, чем у исходного немодифицированного образца.

Выход ДИПЭ при 150°C в первые два часа работы 5% ГПК/TiO₂ достигал 5-6%, в последующие два часа снижался до 3.3-3.5%. В дальнейшем, после каждого перерыва «на отдых» выход ДИПЭ в последующий час работы составлял 3.3%, далее постепенно снижаясь и оставаясь стабильно на уровне 1.5-1.7%. При 200°C наблюдался почти двукратный рост активности по ДИПЭ – его выход составлял 11.6%, однако, как и при более низкой температуре, после первых 2-х часов работы, наблюдалось уменьшение показателя.

Заметная активность начинает проявляться начиная с 7%-ного содержания ГПК: максимальный выход ДИПЭ составляет 18.3% при 150°C и 16% при 200°C при 31.7% и 38% конверсии соответственно. Однако и здесь, как и у предыдущего образца была отмечена нестабильность проявляемых свойств во времени.

Показатели выхода ДИПЭ, полученные с участием 10% ГПК/TiO₂ при температуре 150°C, превысили ранее исследуемые образцы, – он составил 27%. Данный показатель был зафиксирован спустя 3 часа от начала работы катализатора, однако на 4-ом часу он снизился до 17%. При повторных включениях после перерывов «на отдых» выход ДИПЭ стабильно держался на уровне 15-17% в течение 3-х часов. Повышение температуры до 200°C сопровождалось повышением конверсии спирта до 83% на фоне снижения активности по ДИПЭ (эфир образовывался только в течение первых 4-х часов; выход составлял 8.4%).

На рис.2 приведены сравнительные характеристики селективности по продуктам дегидрогенизации и дегидратации в присутствии исходного диоксида титана и его ГПК-содержащих аналогов. Наивысшая избирательность по эфиру немодифицированного образца была зафиксирована при 200°C и составляла 40.02%. Как видно, 5% ГПК/TiO₂ как при 150°C, так и при 200°C в основном проявляет избирательность по пропилену, почти на 20% большую, чем у исходного, немодифицированного. По ДИПЭ максимальное значение селективности 5% ГПК/TiO₂ было отмечено при 200°C и составляло 26.5%. Как было уже сказано выше, единственный факт образования ацетона был зафиксирован в присутствии 5% ГПК/TiO₂ образца при 200°C (2.36%), что, видимо, связано с появлением новых кислотных центров. Селективность 7% ГПК/TiO₂ как по эфиру (29.7%), так и по пропилену (70.3%) не изменяется от температуры. В присутствии 10% ГПК/TiO₂ при 150°C селективность как по эфиру, так и по пропилену одинаковы (50%), тогда как при 200°C образуется преимущественно олефин. Таким образом, среди исследуемых катализаторов наиболее активным и селективным в реакции образования ДИПЭ является 10% ГПК/TiO₂.

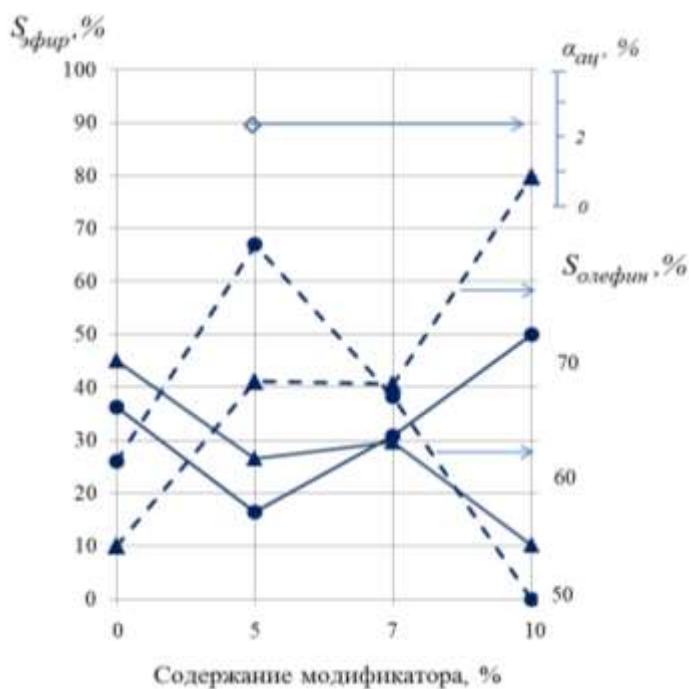


Рис.2. Зависимость селективности по ДИПЭ (сплошная линия) и по пропилену (штрих-линия) при 150°C (о) и 200°C (Δ) и выхода ацетона от содержания модификатора

Известно, что характер получаемых продуктов позволяет предположить возможные механизмы их образования [14]. На рис.3 представлены предполагаемые маршруты превращения изопропилового спирта в ДИПЭ и пропилен в присутствии немодифицированного диоксида титана.

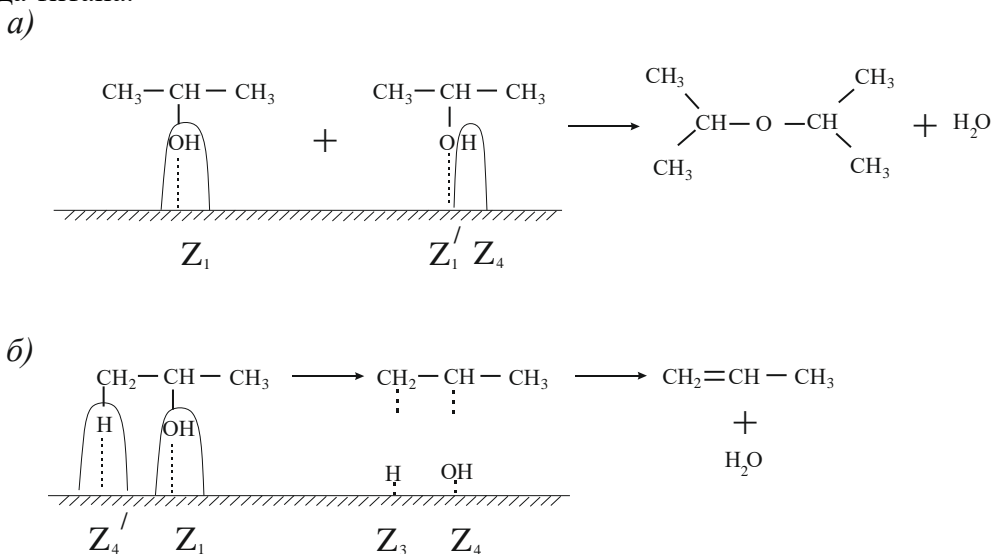
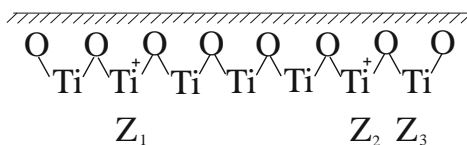


Рис 3. Предполагаемые маршруты превращения изопропилового спирта в присутствии немодифицированного диоксида титана в ДИПЭ (а) и пропилен (б): Z₁ – сильный ЛКЦ; Z₁' – слабый ЛКЦ; Z₃ – сильный БКЦ; Z₄ – сильный БОЦ; Z₄' – слабый БОЦ)

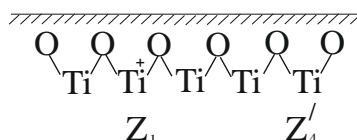
Образование ДИПЭ (рис.3а) происходит на 3 типах активных центров: сильных и слабых льюисовских кислотных центрах (ЛКЦ; Z₁ и Z₁' соответственно), а также сильного бренстедовского основного центра (БОЦ; Z₄):



Эти центры работают так: один изолированный (сильный ЛКЦ; Z_1) и дуплет (пара слабого ЛК и сильного БОЦ; $Z_1' + Z_4$). Тогда маршрут превращения изопропилового спирта в ДИПЭ включает первоначально стадию адсорбции 2-х молекул спирта на обоих типах ЛКЦ с образованием прочно адсорбируемых комплексов, которые далее превращаются по параллельно идущим, но отличным друг от друга маршрутам: образованием поверхностной пропилоксидной (на дуплете) и пропильной группы (на сильном ЛКЦ).

Отрыв от молекулы спирта иона водорода с образованием пропильной группы, происходит при участии сильного БОЦ (Z_4), находящегося в непосредственной близости от относительно слабого ЛКЦ (Z_1'). Последний, в отличие от сильного ЛКЦ (Z_1), не в состоянии оторвать гидроксигруппу от спирта, но в состоянии образовать с ним поверхностный комплекс. Отрыв водорода от О–Н группы происходит при участии сильного БОЦ (Z_4). Далее в результате присоединения пропилоксидной и пропильной групп образуется ДИПЭ (схема 1, маршрут *a*). Таким образом, образование ДИПЭ происходит по слитному (ассоциативному) механизму, что хорошо согласуется с литературными данными [16,17].

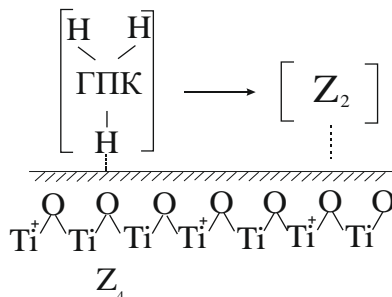
Для образования пропилена (схема 1, маршрут *b*), обязательным условием является наличие 2-х типов кислотных активных центров: сильного ЛКЦ (Z_1) и слабого БОЦ (Z_4'), которые и участвуют в отрыве гидроксигруппы и протона.



Заключение о различной силе брэнстедовских основных центров сделано на основе величин энергии связи, в разрыве которых они участвуют: сильный БОЦ (Z_4) участвует в отрыве водорода в О–Н группе (энергия связи 435 кДж/моль), тогда как слабый БОЦ (Z_4') – в разрыве С–Н (энергия связи 416 кДж/моль) [18].

До рассмотрения маршрутов превращения изопропилового спирта в присутствии модифицированного диоксида титана следует учесть, что ГПК на поверхности кислотных оксидов адсорбируется с образованием водородных связей. Этот тип связи на немодифицированном диоксиде титана способны создать БОЦ, причем сильные (Z_4), которые в итоге будут частично блокированы. Вероятно, отмеченное выше падение активности модифицированного диоксида титана по эфиру при содержании ГПК до 10% (рис.1), связано с нарушениями структурного соответствия в расположении активных центров в дуплете (пара слабого ЛК и сильного БОЦ; $Z_1' + Z_4$) немодифицированного оксида.

При условии сохранения целостности прочно хемосорбированных структуры ГПК (этот вопрос будет рассмотрен в последующих работах), входящий в состав атом кислорода будет проявлять повышенные электронно-донорные свойства, образуя новый тип активных центров – сильный льюисовский основной (ЛОЦ; Z_2). В итоге, превращение изопропилового спирта в присутствии ГПК/ TiO_2 будет происходить на 3-х типах активных центров: сильных ЛКЦ (Z_1), слабом БОЦ (Z_4') и сильном ЛОЦ (Z_2):



Превращение изопропилового спирта здесь также будет происходить по 2-м направлениям, – в ДИПЭ и пропилен. На механизм образования последнего присутствие ГПК, вероятно, не имеет влияния, тогда как образование ДИПЭ будет идти иным путем: образование пропилоксидной группы невозможно ввиду блокировки слабого БОЦ (Z_4'), обра-

зующаяся пропильная группа диффундирует к ЛОЦ (Z_2). Далее адсорбированная пропильная группа реагирует с молекулой спирта из газовой фазы с образованием ДИПЭ. Таким образом, образование ДИПЭ в присутствии модифицированного ГПК/ TiO_2 происходит, вероятно, по ударному механизму. Для подтверждения или опровержения данного утверждения планируется изучение кинетики процесса.

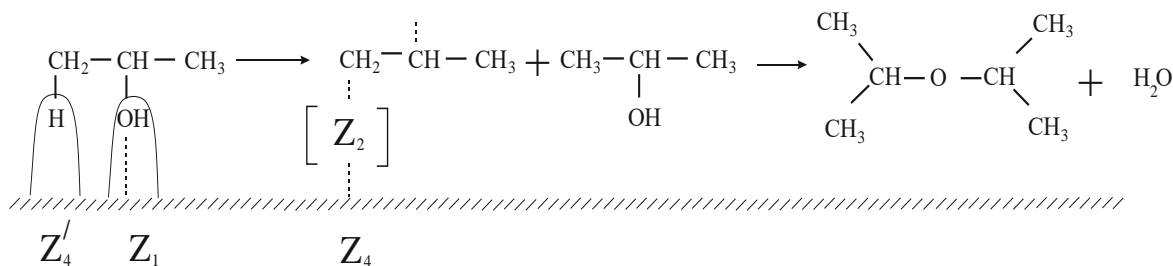
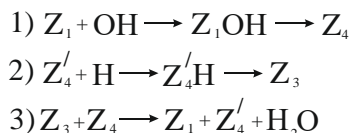


Рис 4. Предполагаемые маршруты превращения изопропилового спирта в присутствии модифицированного ГПК/ TiO_2 в пропилен (а) и ДИПЭ (б): Z_1 – сильный ЛКЦ; Z_4 – сильный БОЦ; Z'_4 – слабый БОЦ

После участия в процессе активные центры на определенный момент меняют характерные для них свойства (кислотные на основные и, наоборот), но далее рекомбинируют с образованием воды и водорода:



Заключение

Таким образом, при изучении процесса превращения изопропилового спирта в ДИПЭ в присутствии немодифицированного диоксида титана было установлено, что он является достаточно активным катализатором. Ввод 10% фосформолибденовой гетерополи-кислоты в состав диоксида титана позволил увеличить длительность стабильной работы катализатора и более, чем в 1.5 раза его селективность по ДИПЭ. Предложены механизмы образования продуктов реакции. Выдвинуто предположение о том, что образование ДИПЭ в присутствии немодифицированного диоксида титана идет по слитному механизму, а в присутствии ГПК/ TiO_2 – по ударному. Смена механизма образования ДИПЭ связана с изменением распределения кислотно-основных активных центров, появлением нового – проявляющий электронно-донорные свойства атом кислорода хемосорбированной ГПК.

Литература

1. Ряшенцева М.А., Егорова Е.В. и др. Применение металлуглеродных катализаторов в процессах превращения низших алифатических спиртов. // Успехи химии. – 2006, 75 (11). – С.1119-1132.
2. Матышак В.А., Березина Л.А. и др. Свойства поверхностных соединений в превращении метанола на $\gamma-Al_2O_3$ по данным ИК-спектроскопии *in situ*. // Кинетика и катализ. – 2009. – Том 50, № 1. – С.120-131.
3. Гусейнова Э.А., Аджамов К.Ю. Электронные свойства системы Ni на кизельгуре. // Журнал физической химии. – 2011. – Том 85, № 11. – С.2105-2111.
4. Anthony Haynes Catalytic Methanol Carbonylation. // Advances in Catalysis. –2010. – V.53. – P.1-45.
5. Чистяков А.В., Жарова П.А. и др. Особенности превращения этанола во фракцию углеводов C_{3+} в присутствии золотосодержащих катализаторов на основе цеолитного носителя MFI. // Кинетика и катализ. – Том 58, № 6. – С.726-734.
6. Третьяков В.Ф., Тальшинский Р.М. и др. Иницированное превращение этанола в дивинил по реакции Лебедева. // Нефтехимия. – 2014. – Т.54, №3. – С.195-206.

7. Namasivayam A.M., T. Korakianitis, R.J. Crookes, K.D.H. Bob-Manuel, J. Olsen Biodiesel, emulsified biodiesel and dimethyl ether as pilot fuels for natural gas fuelled engines. // Eng Gas Turbines Power. – 2003, 125(3).
8. Карпов С.А., Капустин В.М., Старков А.К. Автомобильные топлива с биоэтанолом. – М.: Колос, 2007. – 216 с.
9. Брагинский О.Б. Альтернативные моторные топлива: мировые тенденции и выбор для России. // Рос. хим. ж. – 2008. – Т.ЛII, № 6. – С.137-146.
10. Chami L.F., Dermeche A., Saadi C. Rabia Propan-2-ol conversion to diisopropyl ether over $(\text{NH}_4)_x \text{X}_y \text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ salts with $\text{X} = \text{Sn}, \text{Sb}, \text{and Bi}$. The effect of salt preparation pH. // Applied Petrochemical Research. – 2013. – V.3. – Issue 1-2. – Pp.35-45.
11. Kim Larmier, Céline Chizallet, Nicolas Cadran, Sylvie Maury, Johnny Abboud, Anne-Félicie Lamic-Humblot, Eric Marceau, Hélène Lauron-Pernot Mechanistic Investigation of Isopropanol Conversion on Alumina Catalysts: Location of Active Sites for Alkene/Ether Production. // ACS Catal.2015574423-4437.
12. Лавриненко А.А. Получение диизопропилового эфира путем каталитической конденсации изопропанола на гетерополисоединениях. / Дисс. на соиск.канд.хим.наук, Российский государственный университет нефти и газа им. И.М.Губкина. – М., 2010. – 119 с.
13. Гусейнова Э.А., Аджамов К.Ю., Юсубова С.Э. Каталитические превращения изопропилового спирта на системе гетерополикислота – η-оксид алюминия. // Журнал физической химии. – 2020. Том 94, № 1.
14. Guseinova E.A., Yusubova S.E., Adzhamov K.Y. Catalytic transformations of isopropanol on aluminum η-oxide modified by heteropolic acid.
15. Гусейнова Э.А., Юсубова С.Э., Аль-Батботти М., Салаев М.Р., Аджамов К.Ю. Каталитические свойства системы ГПК/η-оксид алюминия в реакциях превращения изопропилового спирта. / Материалы конференции, посвящённой 90 летнему юбилею ИНХП им.Ю.Мамедалиева. – Баку, 2019.
16. Алхазов Т.Г., Марголис Л.Я. Глубокое каталитическое окисление органических веществ. – М.: Химия, 1985. – 192 с.
17. Крылов О.В. Гетерогенный катализ «Академкнига», 2004. – 679 с.
18. Веденеев В.И., Гурвич Л.В., Кондратьев В.Н. и др. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. // Справочник. – М.: АН СССР, 1962.

Xülasə

Yusubova S.E.

Heteropoliturşu ilə modifikasiya edilmiş titan oksidin iştirakı ilə diizopropil efirinin alınması

İzopropil spirtinin çevrilməsi prosesində titan dioksidin və onun fosformolibden heteropoliturşularla modifikasiya edilmiş analoqlarının katalitik aktivliyi öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, titan dioksidin tərkibinə 10% fosformolibden heteropoliturşuların əlavə edilməsi katalizatorun stabil işləmə müddətini və diizopropil efirinə görə onun selektivliyinin 1.5 dəfə və daha çox artırmağa imkan verir. Belə bir fərziyyə irəli sürülmüşdür ki, modifikasiya edilməmiş titan dioksidin iştirakı ilə diizopropil efirinin əmələ gəlməsi qurutma mexanizmi üzrə, modifikasiya edilmiş katalizatorun iştirakı ilə isə zərbə mexanizmi üzrə gedir. Diizopropil efirinin əmələ gəlmə mexanizminin dəyişməsi turşu-əsasi aktiv mərkəzlərinin paylanmasının dəyişməsi ilə əlaqədardır: modifikasiyaya qədər titan dioksidin səhində güclü və zəif Lyuis turşu və Brensted əsasi mərkəzləri iştirak edir, modifikatorun əlavə edilməsi yeni tip – Brensted əsasi mərkəzləri əmələ gətirməklə güclü Brensted əsasi mərkəzlərini bloklaşdırır, yeni tip kimi oksigen atomları çıxış edir.

Açar sözlər: izopropil spirti, katalitik xassələr, fosformolibden heteropoliturşu, qurutma mexanizmi, zərbə mexanizmi.

Summary

Yusubova S.E.

Obtaining of diisopropyl ether in the presence of titanium oxide, modified by heteropolyacid

The catalytic activity of titanium dioxide and its analogues modified with the phosphorus-heteropolyacid was studied during the conversion of isopropyl alcohol. It was found that the introduction of 10% phosphorus-molybdenum heteropolyacid into the composition of titanium dioxide allowed us to increase the duration of stable operation of the catalyst and its selectivity for diisopropyl ether by more than 1.5 times. It has been suggested that the formation of diisopropyl ether in the presence of unmodified titanium dioxide proceeds by the fusion mechanism, and in the presence of a modified one – by the shock mechanism. The change in the mechanism of the formation of diisopropyl ether is associated with a change in the distribution of acid-base active centers: before modification, strong and weak Lewis acid and Bronsted base centers are present on the surface of titanium dioxide, the introduction of the modifier blocks strong Bronsted base centers, forming a new type – Bronsted basic, which are oxygen atoms.

Keywords: isopropyl alcohol, catalytic properties, phosphorus-molybdenum heteropolyacid, fusion mechanism, shock mechanism.