

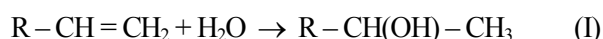
## Дослідження активності модифікованого $\gamma$ -оксиду алюмінію в реакції гідратації пропену

*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 активність модифікованого  $\gamma$ -оксиду алюмінію в реакції гідратації пропену. Підтверджено, що досліджувана реакція відбувається на кислотних центрах Бренстеда поверхні  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Виявлено відмінність у каталітичній активності зразків  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , модифікованого залишками неорганічних кислот. Встановлено, що найвищу активність серед досліджених зразків виявляє  $\gamma$ -оксид алюмінію, модифікований молібденом. Зроблено спробу пояснити підвищення В-кислотності на поверхні  $\text{Mo}/\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Гідратація алкенів — добре відома реакція, що відбувається в присутності кислот [1]:



Каталітична гідратація, як і споріднена до неї етерифікація алкенів з утворенням спиртів і етерів, має значну комерційну цінність [2]. Процеси гідратації з використанням концентрованої сірчаної кислоти, нанесеної фосфорної кислоти або кислотної катіонообмінної смоли як каталізаторів в розвинутих країнах вже впроваджені у промислових масштабах [3, 4]. Проте вони мають цілий ряд недоліків, таких, як корозія обладнання реактора, необхідність концентрування кислоти, а також вимивання і руйнування каталізатора у часі. На подолання цих недоліків і спрямовано пошук альтернативних гетерогенних каталізаторів для проведення цієї реакції [5–7].

З точки зору термодинаміки процес синтезу пропан-2-олу вимагає застосування високих тисків [8, 9]. Оскільки реакція відбувається у водному середовищі, однією з вимог, що висувається до гетерогенних каталізаторів процесу, є їх висока механічна міцність і стійкість в атмосфері водяної пари. Такими властивостями характеризуються каталізатори на основі  $\gamma$ -оксиду алюмінію, модифікування якого сильними електронегативними лігандами ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ), згідно з літературними даними, надає його поверхні протонодонорних властивостей [10, 11]. Незважаючи на те що фізико-хімічні властивості модифікованого  $\gamma$ -оксиду алюмінію вивчені досить добре [10–13], в реакції гідратації каталізатори на їх основі не випробовувались.

Метою даної роботи було вивчення каталітичної активності  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , модифікованого аніонами солей фтористоводневої, фосфорної і молібденової кислот в реакції пропен–вода, а також встановлення кореляційних зв'язків між природою модифікуючого агента і активністю каталізатора.

### Експериментальна частина

*Приготування зразків каталізатора і їх характеристика.* В роботі використовували промисловий  $\gamma$ -оксид алюмінію марки А-1 з питомою площею поверхні  $180 \text{ м}^2/\text{г}$ , зернистістю 1–2 мм. Вихідний  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  прожарювали протягом 4 год при 540–560 °С, охолоджували і шляхом мокрого просочування вводили модифікуючі агенти з водних розчинів відповідних солей амонію:

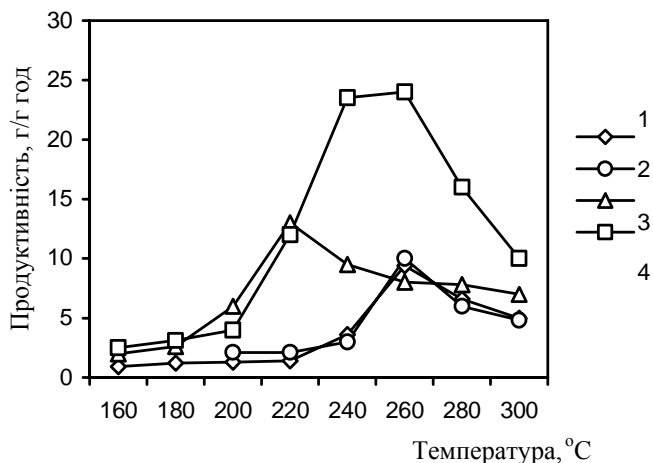
- фториду амонію  $\text{NH}_4\text{F}$  - іон  $\text{F}^-$  (4 % (мас.), на наважку  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , у перерахунку на іон  $\text{F}^-$ );
- дигідрофосфату амонію  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  –  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  (12 % (мас.), на наважку  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , у перерахунку на іон  $\text{PO}_4^{3-}$ );
- молібдату амонію  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  –  $\text{MoO}_4^{2-}$  (12 % (мас.), на наважку  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , у перерахунку на  $\text{MoO}_3$ ).

Такі концентрації модифікуючого агента, як вважають [10, 11], є найоптимальніші. Після просочування зразки просушували протягом 2 год при 200 °С, а потім 4 год прожарювали при 540–560 °С для видалення катіона амонію з поверхні оксиду алюмінію.

*Гідратація пропену.* Пропан-пропену фракцію з установки каталітичного крекінгу нафти (вміст пропену – 33 % (мас.)) та дистильовану воду використовували як реагенти. Реакцію проводили в каталітичній установці проточного типу під тиском 5 МПа при мольному співвідношенні вода/пропен = 3/2 і об'ємній швидкості подачі пропену –  $1 \text{ год}^{-1}$ . Зразки продукту відбирали щогодини і аналізували методом газорідинної 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 колонки – 100 °С, температура випаровувача – 150 °С, витрати газу-носія (аргону) – 40 мл/хв. Для розрахунку хроматограм використовували метод абсолютного градування.

### Результати дослідження

Згідно з одержаними даними (рисунок), в реакції гідратації пропену помітну активність виявляє вже вихідний  $\gamma$ -оксид алюмінію. Величина його продуктивності знаходиться в межах 9,0–9,5 мг/(г·год) при оптимальній температурі 260 °С. Модифікування поверхні глинозему аніонами фтору, як видно з рисунка, мало змінило його активність в реакції гідратації пропену.



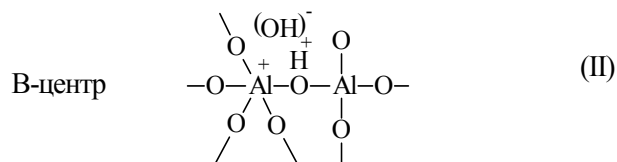
**Рис.** Вплив температури процесу на продуктивність алюмооксидних каталізаторів в реакції гідратації пропену: 1 – вихідний оксид алюмінію; 2- фторований зразок; 3 – фосфатований зразок; 4 – молібденовий зразок.

Модифікування поверхні  $\gamma$ -оксиду алюмінію аніонами кисневмісних кислот, як свідчать одержані дані (рисунок), значно підвищує каталітичну активність  $\gamma$ -оксиду алюмінію. Максимальна активність фосфорвмісного зразка в реакції гідратації досягається при значно нижчій температурі, ніж вихідного  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а саме при 220 °С.

Найвищу каталітичну активність в реакції гідратації пропену серед досліджуваних зразків виявив каталізатор  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MoO<sub>3</sub>, що вміщує 12 % Мо в перерахунку на MoO<sub>3</sub>. В порівнянні з вихідним оксидом алюмінію його продуктивність зростає у 2,5–3,0 раза і досягає максимуму – 24,5 мг/(г·год) при температурі 260 °С.

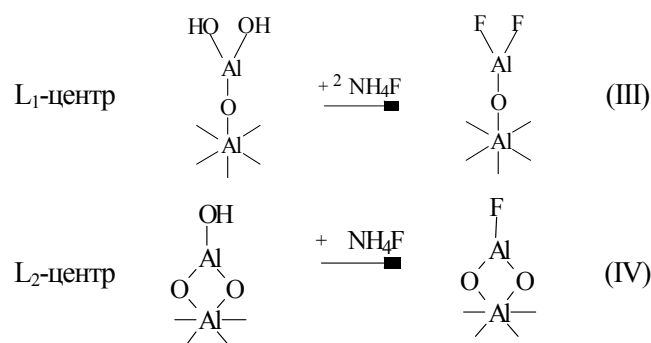
### Обговорення результатів дослідження

Активність вихідного  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> пояснюється тим, що на поверхні прожареного при температурі 540 °С  $\gamma$ -оксиду алюмінію поряд з електрооакцепторними (L-) центрами, в ролі яких виступають дефекти поверхні – трьохкоординовані атоми алюмінію з вакантною *p*-орбітальною, присутні також протонодонорні кислотні (B-) центри, протони яких розташовані біля структурних атомів кисню [12]:



В-кислотність прожареного і частково гідратованого Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> визначається також наявністю молекул води, координаційно пов'язаних з катіонами Al<sup>3+</sup> поверхні [14, 15]. Активність кислотних центрів поверхні змінюється з температурою і ступенем гідроксилування поверхні глинозему. Максимальна каталітична активність досягається як наслідок дії двох факторів: каталітичної активності  $\gamma$ -оксиду алюмінію і термодинамічної сприятливості перебігу досліджуваної реакції.

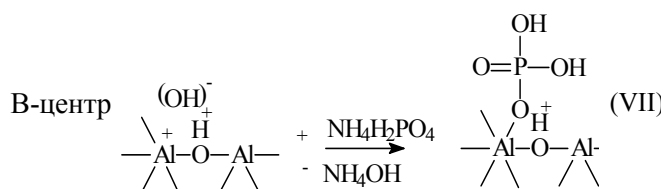
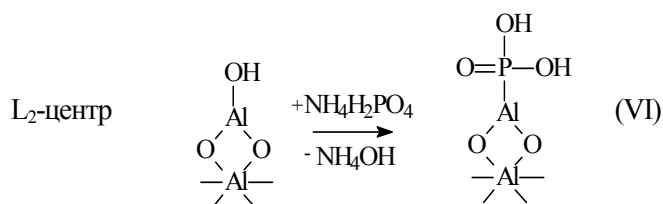
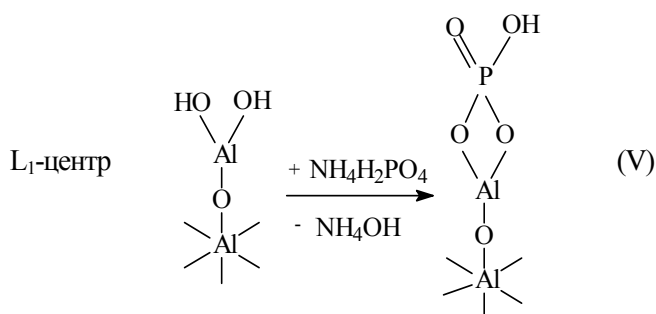
Відсутність росту продуктивності фторованого зразка не узгоджується з відомим поглядом [10, 11], згідно з яким введення сильного електронегативного аніону фтору (величина електронегативності  $\chi_F = 3,9$  [16]) в структуру поверхні глинозему призводить до перерозподілу електронної густини у зв'язках Al-O і O-H і, як наслідок, до зростання сили протонних центрів поверхні і підвищення активності каталізатора в реакції гідратації пропену. Оскільки цього не спостерігалось, ми припускаємо, що під час взаємодії аніонів фтору з поверхнею оксиду алюмінію відбувається модифікування найбільш активних L-центрів поверхні – надструктурних катіонів алюмінію (схеми III, IV):



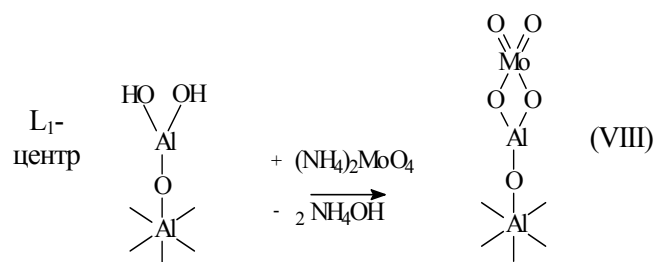
У випадку модифікування поверхні за такими схемами привиті аніони фтору не впливають на протонізацію атомів водню поверхневих OH-груп, внаслідок чого активність каталізатора не змінюється. Можливо, при підвищенні концентрації модифікуючого агента (F<sup>-</sup>) вище 4 % (мас.) відбуватиметься приєднання його до структурних катіонів алюмінію. Проте згідно з літературними даними, це призводить до руйнування структури каталізатора.

Відносно підвищення активності фосфорвмісного зразка пов'язане з підвищенням кислотності модифікованого фосфат-аніоном оксиду алюмінію внаслідок збільшення кількості кислотних B-центрів (поява протонів кислотних залишків) і посилення активності структурних центрів Бренстеда через змі-

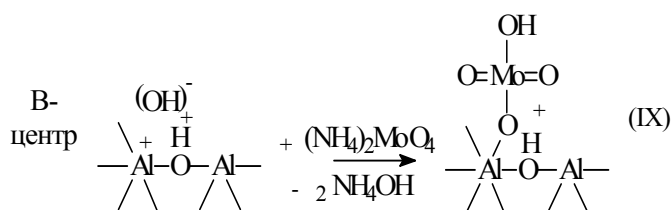
щення електронної густини від атома водню центрального атому до кислотного залишку (схеми V–VII).



Взаємодія аніонів  $\text{MoO}_4^{2-}$  з поверхнею мас в себе кілька стадій. В першу чергу, при низьких концентраціях молібдену (до 4–5 % (мас.)) відбувається заміщення гідроксильних груп  $\text{L}_1$ -центрів з утворенням тетраедрично-координованих на поверхні аніонів (схема VIII):

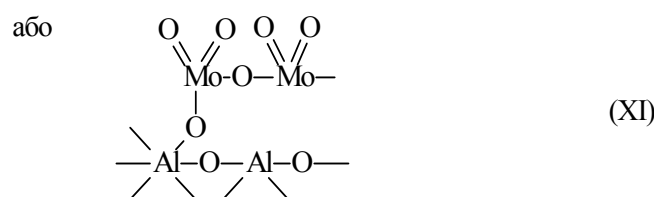
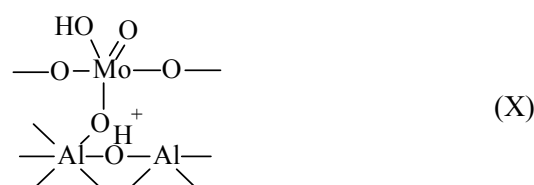


$\text{L}_2$ -центри, згідно з [18], участі у взаємодії з молібдат-іонами не беруть. Зі збільшенням концентрації молібдену до 8–10 % (мас.) і вище відбувається заміщення кінцевих аніонних гідроксилів, пов'язаних з октаедрично-координованим структурним алюмінієм (схема IX):



Зважаючи на те що електронегативність атомів Мо

і Р практично не відрізняється ( $\chi_{\text{Mo}} = \chi_{\text{P}} = 2,1$  [16]), слід очікувати, що у випадку утворення на поверхні  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  сполук за схемою (IX), В-кислотність отриманих молібденових зразків не повинна значно відрізнятися від фосфатованих. Проте експеримент показав, що вихід пропан-2-олу на модифікованому  $\gamma$ -оксиді алюмінію, що містить 12 % молібдену, в 1,7–2,5 рази перевищують відповідні дані для фосфорвмісного зразка. Цей результат, можливо, є наслідком значного збільшення брэнстедівської кислотності поверхні каталізатора, коли вміст молібдену перевищує 10 % (мас.) [18, 19]. При цьому на поверхні можуть утворюватися полімерні сполуки молібдену (схеми X, XI) [19], з яких в процесі прожарювання утворюється високодисперсна фаза  $\text{MoO}_3$  і молібдат алюмінію  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ . Виникнення сильних В-центрів у такому випадку можна пояснити утворенням в присутності водяної пари аквакислоти  $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ :



### Висновки

В результаті проведеного дослідження підтверджено, що реакція гідратації пропену як на вихідному, так і на модифікованому  $\gamma$ -оксиді алюмінію відбувається на кислотних центрах Бренстеда. Виявлено, що модифікування лише апротонних центрів не приводить до зростання активності каталізатора у цій реакції. Показано відмінність в каталітичній активності зразків  $\gamma$ -оксиду алюмінію, модифікованого залишками неорганічних кислот. Встановлено, що найвищу каталітичну активність серед досліджених зразків виявляє  $\gamma$ -оксид алюмінію, модифікований залишками молібденової кислоти. Зроблено спробу пояснити зростання протонної кислотності на поверхні цього каталізатора і його каталітичної активності залежно від концентрації введеного молібдену.

### Література

1. Бреслоу Р., *Механизмы органических реакций*, Москва, Мир, 1968.
2. Waddamans A.L., *Chemicals from Petroleum*, 4th edn., Murray, London, 1978.
3. Андреас Ф., Гребе К., *Химия и технология пропилена*, Akademie Verlag, Berlin, 1969.
4. Полякова З.П., *Химическая промышленность за*

рубежом, 1980, 4 (208), 54–68.

5. Sonnemans M.H.W., *Applied Cat. A:General*, 1993, (94), 215–229.

6. Keyi Tao, Wei Li, Hexuan Li, Xiaomei Qi, *Applied Cat. A:General*, 1996 (139), 43–49.

7. Radham R., Spiers A.I., *J.Chem.Soc.,Faraday Trans.*, 1997, 93(7), 1444–1448.

8. Введенский А.А., *Термодинамические расчеты нефтехимических процессов*, Ленинград, Гостоптехиздат, 1960.

9. Корж Р.В., Бортышевский В.А., *Хімічна промисловість України*, 2000, 5, 38–41.

10. Чукин Г.Д., *Журн. структ. химии*, 1976, 17(1), 122–128.

11. Маркова Н.А., *Нефтепереработка и нефтехимия* 1992, (43), 72–77.

12. Knözinger H., Ratnasamy P., *Catal.Rev.-Sci.Eng.*, 1978, 17(1), 31–70.

13. Селезнев Ю.Л., Чукин Г.Д., *Кинетика и Ката-*

*лиз*, 1989, 30 (3), 708–712.

14. Casey W., Nordin J., Phillips B.L., Nordin S., *Natural microporous materials in environmental technology*, Dordrecht, Kluwer Acad. Publ., 1999, 389–410.

15. Тарасевич Ю.И., Полякова И.Г., Поляков В.Е., *ТЭХ*, 2000, 36 (2), 121–125.

16. Бацанов С.С., *Электроотрицательность элементов и химическая связь*, Новосибирск, Изд-во Сиб. отд-ния АН СССР, 1962.

17. Чукин Г.Д., Селезнев Ю.Л., Сергиенко С.А. и др., *Химия и технология топлив и масел*, 1985, (3), 30.

18. Чукин Г.Д., Сергиенко С.А., Селезнев Ю.Л. и др., *Журн. прикл. спектроскопии*, 1987, (3), 427–432.

19. Давыдов А.А., Гончарова О.И., *Кинетика и катализ*, 1984, 25 (4), 905–912

*Надійшла до редакції 20 липня 2000 р.*

## Исследование активности модифицированного $\gamma$ -оксида алюминия в реакции гидратации пропена

*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*

Исследована каталитическая активность модифицированного  $\gamma$ -оксида алюминия в реакции гидратации пропена. Подтверждено, что исследуемая реакция происходит на кислотных центрах Бренстеда поверхности  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Обнаружено различие в каталитической активности образцов  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , модифицированного остатками неорганических кислот. Установлено, что наивысшую активность среди исследованных образцов проявляет  $\gamma$ -оксид алюминия, модифицированный молибденом. Сделана попытка объяснить повышение В-кислотности на поверхности  $\text{Mo}/\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

## The Study of Modified $\gamma$ -Alumina Activity in the Propene Hydration Reaction

*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 catalytic activity of alumina in the propene hydration reaction was studied. The reaction was confirmed to proceed over Brønsted acidic sites of alumina surface. Differences between the catalytic activities of  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  samples modified with notorganic acids remainders was found.  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  modified with molybdenum was established to show the highest catalytic activity. It was tried to explain B-acidity increasing on  $\text{Mo}/\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  surface.