

СУЛЬФАТИРОВАННЫЙ ОКСИД АЛЮМИНИЯ В РЕАКЦИИ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ГЕКСЕНА-1 И ЦИКЛОГЕКСЕНА

С. А. Лермонтов¹, А. Н. Малкова¹, Л. Л. Юркова¹, В. П. Казаченко¹,
В. К. Иванов^{2,3}, А. Е. Баранчиков², Ю. Д. Третьяков³

¹Институт физиологически активных веществ РАН, Черноголовка, Россия

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

³Факультет наук о материалах, Московский Государственный Университет
им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

lermon@ipac.ac.ru, malkova@ipac.ac.ru, yurkova@ipac.ac.ru, kazach@ipac.ac.ru,
van@igic.ras.ru, a.baranchikov@yandex.ru

Изучена олигомеризация гексена-1 и циклогексена над твердыми суперкислотными катализаторами, полученными пропиткой оксида алюминия сульфатсодержащими соединениями (серной кислотой или ее солями). Установлено, что 100% степень конверсии гексена-1 достигается на всех исследованных катализаторах уже при комнатной температуре. Максимальная конверсия циклогексена составила 25% при 83 °С.

Ключевые слова: твердофазные суперкислоты, сульфатированные оксиды металлов, олигомеризация олефинов, гексен-1, циклогексен.

1. Введение

Олигомеризация низших олефинов — перспективный способ производства жидкого топлива из газообразного. Известно, что конверсия этена в бутен-1 может протекать в присутствии твердых суперкислот, главным образом $\text{NiSO}_4/\text{ZrO}_2$, $\text{NiSO}_4/\text{TiO}_2$, $\text{NiSO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ [1–4]. В то же время, в составе продуктов конверсии этена отсутствуют высшие олефины (C_nH_{2n} , $n > 4$), что свидетельствует о том, что в описанных условиях бутен-1 не вступает в дальнейшую реакцию олигомеризации. В связи с этим, разработка новых катализаторов, пригодных для осуществления превращения газообразных олефинов в жидкие, например, по схеме этен → бутен → гексены + октены, представляется актуальной задачей. Ранее нами была исследована возможность использования некоторых твердых суперкислот (сульфатированных оксидов олова, титана, циркония) для осуществления реакций олигомеризации олефинов на примере нескольких модельных реакций [5–9] и, в частности, было показано, что гексен-1 может быть превращен в смесь олигомеров C_{12} – C_{24} .

Известно, что сульфатированный оксид алюминия выступает в качестве катализатора ряда превращений органических соединений, в том числе реакции изомеризации бутана [10], основным продуктом которой является изобутан, реакций синтеза диметилацеталей [11], алкилирования [12] и ацилирования по Фриделю–Крафтсу [13]. В то же время, олигомеризация высших олефинов под действием этого катализатора ранее изучена не была.

В настоящей работе нами впервые выполнено исследование каталитической реакции олигомеризации олефинов над сульфатированным оксидом алюминия с целью поиска новых экономичных катализаторов, с помощью которых можно осуществлять олигомеризацию газообразных олефинов в жидкие материалы.

2. Экспериментальная часть

2.1. Синтез катализаторов

В качестве исходного вещества использовали коммерческий нанокристаллический γ - Al_2O_3 (Engelhard E-800). Перед проведением пропитки гранулированный γ - Al_2O_3 тщательно измельчали в ступке.

Для получения сульфатированного оксида алюминия навеску полученного порошка γ - Al_2O_3 (2 г) помещали в 100 мл 2 М водного раствора серной кислоты (ч.д.а.) или 2 М водного раствора сульфата аммония (ч.д.а.), перемешивали при комнатной температуре в течение 1 ч. Полученный материал отделяли фильтрованием и сушили при температуре 120 °С на воздухе в течение 2 ч. В дальнейшем образец, полученный пропиткой γ - Al_2O_3 серной кислотой, обозначен «2М $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ »; а сульфатом аммония — «2М $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ ».

Кроме того, дополнительно проводили пропитку γ - Al_2O_3 раствором сульфата железа (III). Для этого 1,4 г $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \times 7\text{H}_2\text{O}$ (1 г в расчете на безводную соль) растворяли в минимальном объеме (5,5 мл) воды. Полученным раствором пропитывали 9 г γ - Al_2O_3 (весь раствор был поглощен носителем), после чего высушивали при 120 °С на воздухе в течение 2 ч. Образец, полученный пропиткой γ - Al_2O_3 раствором сульфата железа (III), далее обозначен «10% $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ »

2.2. Физико-химический анализ образцов

Величины удельной площади поверхности определяли методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием анализатора АТХ-06 (КАТАКОН, Россия). Перед измерениями проводили дегазацию образцов в токе сухого гелия при 200 °С в течение 30 мин. Величину удельной поверхности порошков рассчитывали с использованием модели Брюнауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) по 6 точкам.

Рентгенофазовый анализ (РФА) твердофазных образцов проводили на дифрактометре Rigaku D/MAX 2500 ($\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучение) при скорости вращения гониометра 2 °2 θ /мин.

Масс-спектры олигомеров регистрировали на квадрупольном масс-спектрометре Finnigan MATINCOS 50, прямой ввод, электронный удар, EI 70 эВ, и хроматомасс-спектрометре Perkin-Elmer Clarus 500 (колонка SE-30).

Хроматографический анализ осуществляли с помощью хроматографов ЛХМ-2000 (колонка 1 м, 3% Dexsil 300 – Chrom W-AW) и «Кристаллюкс-4000М» (колонка ZB-1 (Zebron), длина 100 м).

Спектры ^1H и ^{13}C ЯМР в CDCl_3 регистрировали на спектрометре Bruker DPX-200 с рабочими частотами 200 МГц и 50,3 МГц соответственно. В качестве внешнего стандарта использовали тетраметилсилан (ТМС).

Термогравиметрический анализ (ТГА) образцов для определения концентрации кислотных центров проводили на термоанализаторе PYRIS 6 TGA (Perkin-Elmer) в диапазоне 50–950 °С. Образцы катализатора (0,1 г) предварительно прокаливали в сухом воздухе в трубчатой печи при 600 °С, после этого температуру реактора снижали до 150 °С и через него пропускали ток сухого воздуха, пропущенного через барботер, заполненный пиридином (1 мл), до полного испарения последнего. Навески полученных таким образом катализаторов массой от 30 до 40 мг с адсорбированным пиридином помещали в алундовый тигель и нагревали в атмосфере сухого аргона (о.с.ч.). Скорость нагрева образцов в диапазоне 390–460 °С составляла 5 град/мин. Точность измерения составила $\pm 0,01$ мг в диапазоне 300–700 °С.

ТАБЛИЦА 1. Результаты проведения олигомеризации гексена-1 над сульфатированным оксидом алюминия

Катализатор	Время реакции, ч	Температура реакции, °С	Конверсия, %	Содержание C _{6–36} , %					
				C ₆	C ₁₂	C ₁₈	C ₂₄	C ₃₀	C ₃₆
2М H ₂ SO ₄ /Al ₂ O ₃	1	18	100						
	24	18	100	23	40	24	9	3	1
	1	60	100						
2М (NH ₄) ₂ SO ₄ /Al ₂ O ₃	1	18	76						
	24	18	100	24	40	24	8	3	1
	1	60	100						
10%Fe ₂ (SO ₄) ₃ /Al ₂ O ₃	1	18	51						
	24	18	100	31	36	25	8	0	0
	1	60	100						

2.3. Исследование реакций олигомеризации

Перед проведением реакции олигомеризации катализатор предварительно прокачивали при 600 °С в токе сухого воздуха в течение 2 ч, после чего охлаждали в сухой атмосфере.

Олигомеризация гексена-1

В колбу с водяным охлаждением помещали 1 г катализатора, добавляли 3,4 г (0,04 моль) гексена-1 и перемешивали при постоянной температуре с помощью магнитной мешалки. Периодически проводили отбор проб реакционной массы (0,2 мл) для анализа состава жидкости методами ЯМР-спектроскопии и хроматографии. Степень конверсии исходного соединения определяли методом ¹H ЯМР.

Олигомеризация циклогексена

4,1 г (0,05 моль) циклогексена добавляли к 0,5 г катализатора и кипятили с обратным холодильником в течение 2 ч в сухой атмосфере. После завершения реакции катализатор отделяли от реакционной смеси фильтрованием. Полученную жидкость разгоняли на две фракции — первая фракция с Т. кип. 83 °С соответствовала циклогексену, вторая фракция с Т. кип. 150 °С — димеру циклогексена. Реакцию контролировали с помощью ГЖХ анализа, а также методом ¹H ЯМР — по исчезновению сигнала циклогексена в области 5,7 м.д. и появлению сигнала димера в области 5,4 м.д.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Олигомеризация олефинов

Первым объектом нашего исследования был выбран гексен-1, являющийся аналогом бутена-1 (рис.1).

Как видно из представленных данных (табл. 1), все образцы сульфатированного оксида алюминия показали практически одинаковую активность в ходе проведения реакции в течение 24 ч при комнатной температуре. По данным ¹H ЯМР, в реакционной массе не наблюдалось исходного гексена-1, фракция C₆ состояла из изомерных гексена-2 и гексена-3. Содержание компонентов C₆–C₃₆ в реакционной смеси, согласно ГЖХ анализу, примерно одинаково для всех образцов катализаторов.

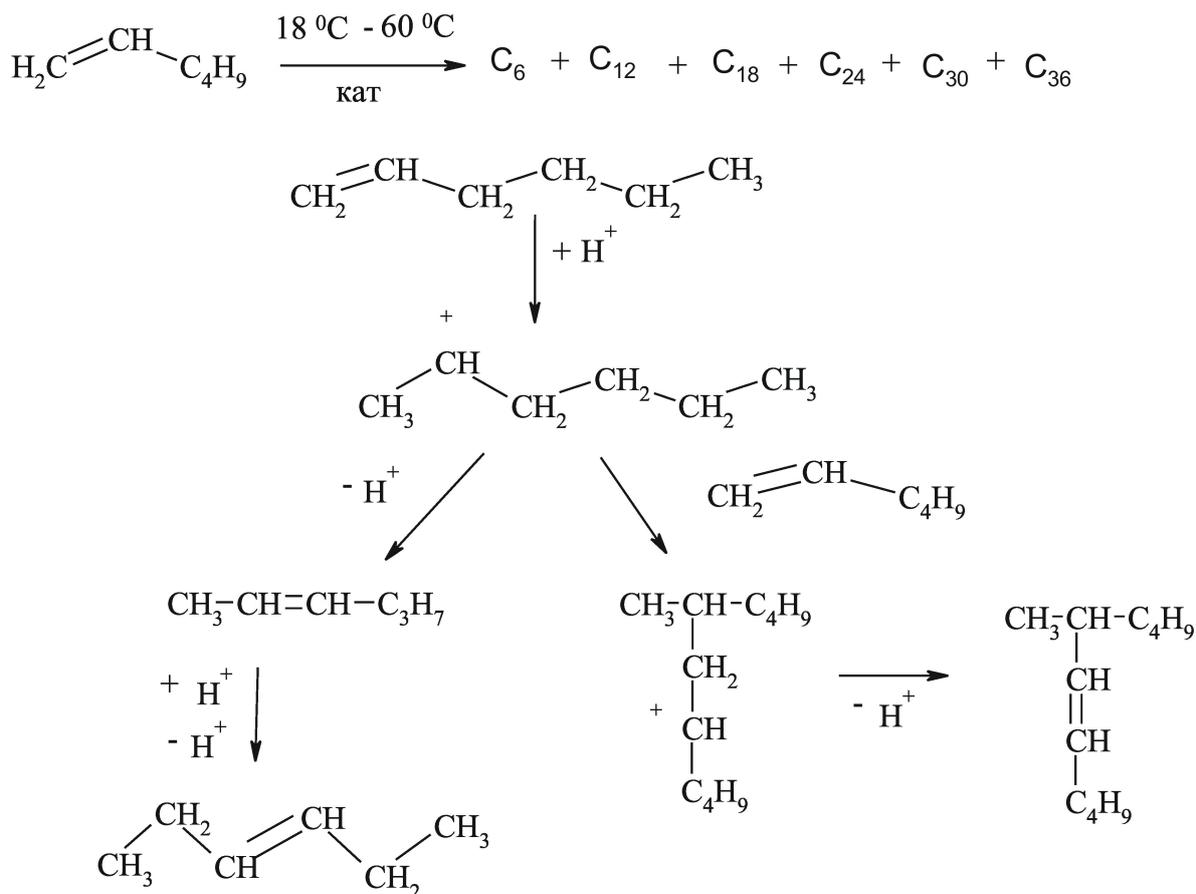


Рис. 1. Реакции олигомеризация гексена-1

Таким образом, гексен-1 под действием сульфатированного оксида алюминия уже при комнатной температуре количественно превращается в смесь изомеров C_6 , димеров C_{12} , тримеров и тетрамеров C_{18} и C_{24} с незначительным содержанием фракций C_{30} и C_{36} .

Известно, что димеризация циклогексена протекает в более жестких условиях по сравнению с гексеном-1. Нами показано, что при использовании в качестве катализатора образца 10% $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ димеризация циклогексена протекает с выходом 25%, а в случае использования образца 2М $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ циклогексен превращается в димер с выходом 7%. Полученный продукт идентифицировали при помощи ^{13}C ЯМР. Анализ dept-135 спектра ^{13}C ЯМР показал, что димер содержит два сигнала от C–H фрагментов, причем только один из них олефиновый, что соответствует 1-циклогексилциклогексену.

3.2. Определение физико-химических характеристик катализаторов

Активность гетерогенных катализаторов напрямую зависит от удельной площади их поверхности. Результаты измерений удельной площади поверхности образцов показали, что в результате пропитки и последующего термического отжига при 600°C происходит некоторое увеличение $S_{\text{уд}}$ получаемых материалов по сравнению с исходным оксидом алюминия (табл. 2).

Общее количество кислотных центров на поверхности катализаторов 2М $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ и 2М $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ было определено методом десорбции пиридина и составило для обоих образцов 0,34 мг-экв/г, в то время как для образца 10% $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{Al}_2\text{O}_3$

изменения размеров частиц γ - Al_2O_3 не происходит, в то же время, на дифрактограммах соответствующих образцов появляются дополнительные рефлексы, соответствующие безводному сульфату алюминия (PDF#30–43), характеризующемуся размером частиц 15–20 нм. Отметим, что размер частиц $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ для этих образцов практически одинаков.

Считается, что сульфатированные оксиды приобретают суперкислотные свойства вследствие образования циклических сульфатных структур на поверхности [16] (рис. 2).

Наличие нанокристаллического $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ в составе катализаторов позволяет предположить, что данная фаза сама по себе также может проявлять суперкислотные свойства.

4. Выводы

Таким образом, мы показали, что оксид алюминия, модифицированный различными сульфат-содержащими соединениями, является твердой суперкислотой и катализирует реакции олигомеризации гексена-1 и циклогексена.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 11-03-00981-а) и программ фундаментальных исследований Президиума РАН.

Литература

- [1] Sohn J.R., Park W.C., Kim H.W. Characterization of Nickel Sulfate Supported on γ - Al_2O_3 for ethylene dimerization and its relationship to acidic properties // *J. Catal.* — 2002. — V. 209. — P. 69–74.
- [2] Sohn J.R., Park W.C. New synthesis of solid catalysts for ethylene dimerization // *Bull. Korean Chem. Soc.* — 2000. — V. 21. — P. 1063–1064.
- [3] Sohn J.R., Park E.H. Characterization of nickel sulfate supported on zirconia and its acidic properties // *J. Ind. Eng. Chem.* — 2000. — V. 6, No. 5. — P. 297–304.
- [4] Sohn J.R., Park W.C. Characterization of nickel sulfate supported on γ - Al_2O_3 and its relationship to acidic properties // *Korean J. Chem. Eng.* — 2002. — V. 19, No. 4. — P. 580–586.
- [5] Юркова Л.Л., Лермонтов С.А., и др. Сульфатированный диоксид олова — высокоэффективный катализатор олигомеризации алкенов // *Неорганические материалы.* — 2012. — Т. 48, № 10. — С. 1139–1146.
- [6] Юркова Л.Л., Иванов В.К., и др. Гидротермальный синтез и каталитические свойства суперкислотного сульфатированного диоксида титана // *Журнал неорганической химии.* — 2010. — Т. 55, № 5. — С. 713–717.
- [7] Лермонтов С.А., Юркова Л.Л. Каталитическая и некаталитическая этерификация и переэтерификация субкритическим метанолом // *Катализ в промышленности.* — 2009. — Т. 2. — С. 60–64.
- [8] Lermontov S.A., Ushakova L.L., Kuryleva N.V. Green synthesis of methyltrifluoropyruvate catalyzed by solid superacids // *J. Fluorine Chem.* — 2008. — V. 129. — P. 332–334.
- [9] Лермонтов С.А., Юркова Л.Л. Твердые суперкислоты — катализаторы синтеза ацилалей из альдегидов и уксусного ангидрида // *Известия Российской Академии Наук, серия химическая.* — 2008. — Т. 12. — С. 2510–2512.
- [10] Hino M., Arata K. Superacids by metal oxides, X: Reaction of butane catalyzed by sulfated metal oxides, zeolites, or silica aluminas mixed with Pt-ZrO₂ // *Appl. Catal. (A).* — 1998. — V. 173. — P. 121–124.
- [11] Lin C.-H., Lin S. D., Yang Y.-H., Lin T.-P. The synthesis and hydrolysis of dimethyl acetals catalyzed by sulfated metal oxides. An efficient method for protecting carbonyl groups // *Catal. Lett.* — 2001. — V. 73, No. 2–4. — P. 121–125.
- [12] Satoh K., Matsuhashi H., Arata K. Alkylation to form trimethylpentanes from isobutane and 1-butene catalyzed by solid superacids of sulfated metal oxides // *Appl. Catal. (A).* — 1999. — V. 189. — P. 35–43.
- [13] Arata K., Nakamura H., Shouji M. Friedel–Crafts acylation of toluene catalyzed by solid superacids // *Appl. Catal. A.* — 2000. — V. 197. — P. 213–219.
- [14] Yang T., Chang T., Yeh C. Acidities of sulfate species formed on a superacid of sulfated alumina // *J. Mol. Catal. (A).* — 1997. — V. 115. — P. 339–346.
- [15] Olah G.A., Prakash G.K., Sommer J. Superacids // *J. Science.* — 1979. — V. 206. — P. 13–20.
- [16] Sohn J.R. Recent Advances in Solid Superacids // *J. Ind. Eng. Chem.* — 2004. — V. 10. — P. 1–15.

**SULFATED ALUMINA IN THE OLIGOMERIZATION REACTION OF HEXENE-1
AND CYCLOHEXENE**

S. A. Lermontov¹, A. N. Malkova¹, L. L. Yurkova¹, V. P. Kazachenko¹, V. K. Ivanov^{2,3},
A. E. Baranchikov², Yu. D. Tretyakov³

¹Institute of Physiologically Active Compounds RAS, Chernogolovka, Russia

²N. S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAN, Moscow, Russia

³Department of Materials Science,

M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

Reactions of hexene-1 and cyclohexene oligomerization were studied over solid superacid catalysts prepared by impregnation or by washing of alumina by sulfate-containing compounds (sulfuric acid or salts). A 100% conversion of hexene-1 was achieved for all investigated catalysts at room temperature. The maximum conversion of cyclohexene was 25% at 83 °C.

Keywords: solid superacids, sulfated metal oxides, oligomerization of olefins, hexene-1, cyclohexene.