

ЕҢБЕК ҚЫЗЫЛ ТУ ОРДЕНДІ  
«Ә. Б. БЕКТҰРОВ АТЫНДАҒЫ  
ХИМИЯ ҒЫЛЫМДАРЫ ИНСТИТУТЫ»  
АКЦИОНЕРЛІК ҚОҒАМЫ

# ҚАЗАҚСТАННЫҢ ХИМИЯ ЖУРНАЛЫ

---

---

## ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ КАЗАХСТАНА

---

---

### CHEMICAL JOURNAL of KAZAKHSTAN

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО  
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ  
«ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ НАУК  
им. А. Б. БЕКТУРОВА»

**3 (67)**

ИЮЛЬ – СЕНТЯБРЬ 2019 г.  
ИЗДАЕТСЯ С ОКТЯБРЯ 2003 ГОДА  
ВЫХОДИТ 4 РАЗА В ГОД

АЛМАТЫ  
2019

*А. П. СЕРЕБРЯНСКАЯ, О. К. ЮГАЙ, К. А. КАДИРБЕКОВ*

АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», Алматы, Республика Казахстан

**ЦЕОЛИТНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ,  
МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ:  
СИНТЕЗ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
В ПОЛУЧЕНИИ ЭТИЛ-ТРЕТ-БУТИЛОВОГО ЭФИРА**

**Аннотация.** Синтезированы катализаторы на основе природного цеолита Шанханайского месторождения, модифицированные полиакриловой кислотой (0,5 и 1 %). Полученные катализаторы охарактеризованы ИК-спектроскопическим и рентгенофазовым методами анализа. В сопоставимых условиях исследована каталитическая активность катализаторов в процессе получения этил-трет-бутилового эфира при варьировании температуры процесса и нагрузки на катализатор.

**Ключевые слова:** полиакриловая кислота, природный цеолит, этиловый спирт, этил-трет-бутиловый эфир, катализатор, спектроскопия.

Основными присадками к автомобильному топливу выступают: метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ), диизопропиловый эфир (ДИПЭ), этил-трет-бутиловый эфир (ЭТБЭ); монометиланилин (ММА).

Наибольшим спросом пользуется МТБЭ, производство которого ведется с 1979 года. Он обладает наибольшим октановым числом среди своих гомологов и аналогов (110 и 125 по ММ и ИМ, соответственно). Реакция присоединения спиртов к изобутилену в присутствии соответствующих катализаторов – основной метод получения МТБЭ [1].

Метил-трет-бутиловый эфир широко применяется в качестве добавки к автомобильному топливу, несмотря на то, что он обладает большой токсичностью. Кроме того, метанол, используемый в синтезе МТБЭ, также высокотоксичен. Существует вероятность накопления этих соединений в почвах и грунтовых водах. Вследствие этого в последние годы наметилась тенденция на снижение производства и потребления МТБЭ.

Менее токсичным аналогом, позволяющим обеспечить объемы производства топлив с заданными характеристиками при сохранении экономической эффективности, является этил-трет-бутиловый эфир (ЭТБЭ), получаемый реакцией присоединения этанола к изобутилену. Поэтому необходима разработка высокоэффективных катализаторов данного процесса.

Целью работы было исследование каталитических свойств природного цеолита Шанханайского месторождения (Казахстан), модифицированного полиакриловой кислотой (ПАК) с различным соотношением полимер/цеолит в реакции синтеза ЭТБЭ.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полиакриловую кислоту (ПАК) молекулярной массы 450 фирмы Aldrich (США) марки «х.ч.» использовали без дополнительной очистки.

Изобутилен получали дегидратацией изобутилового спирта марки «ч.д.а.» при 350 °С на установке проточного типа над  $Al_2O_3$  в виде шариков диаметром 3–4 мм.

Технический ректификационный этанол (ГОСТ 18300-87) осушали в течение 3 часов над оксидом кальция, прокаленным при 800 °С.

Каталитические системы ПАК/цеолит готовили следующим образом: предварительно готовили гомогенный раствор ПАК в воде (0,5 и 1,0 масс.%), затем при комнатной температуре и постоянном перемешивании в водную суспензию твердого носителя прибавляли водный раствор полимера. Полученную смесь перемешивали в течение 2 ч. Катализатор оставляли в маточном растворе на 24 часа, после чего сушили на воздухе при комнатной температуре.

ИК-спектроскопический анализ исходного природного цеолита и приготовленных катализаторов проводили на ИК-спектрометре «Nicolet 5700» корпорации «Thermo Electron Corporation» (США) в области 400–4000  $cm^{-1}$ . Образцы для анализа готовили по стандартной методике запрессовки с KBr.

Рентгенофазовый анализ каталитических систем осуществляли на аппарате D8 Advance (Bruker),  $\alpha$ -Cu, напряжение на трубке 40 кВт, ток 40 мА. Полученные дифрактограммы обрабатывали с помощью программного обеспечения EVA. Расшифровку проб и поиск фаз проводили по программе Search/match с использованием Базы порошковых дифрактометрических данных PDF-2 Ref. 2012 г. (ICDD).

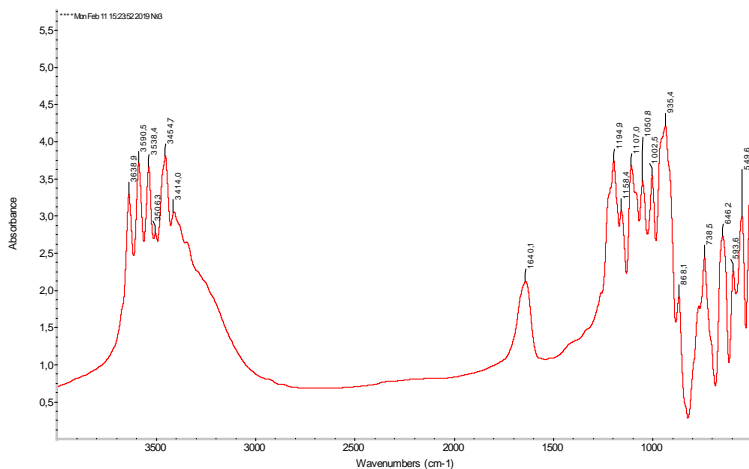
Продукты реакции анализировали хроматографическим методом на хроматографе Agilent 6890N фирмы «Agilent Technologies» (США) с масс-селективным, азотно-фосфорным детектором.

Приготовлены катализаторы на основе природного цеолита, содержащие полиакриловую кислоту в количестве 0,5 и 1,0 масс. %. Полученные катализаторы охарактеризованы ИК-спектроскопическим и рентгенофазовым методом анализа.

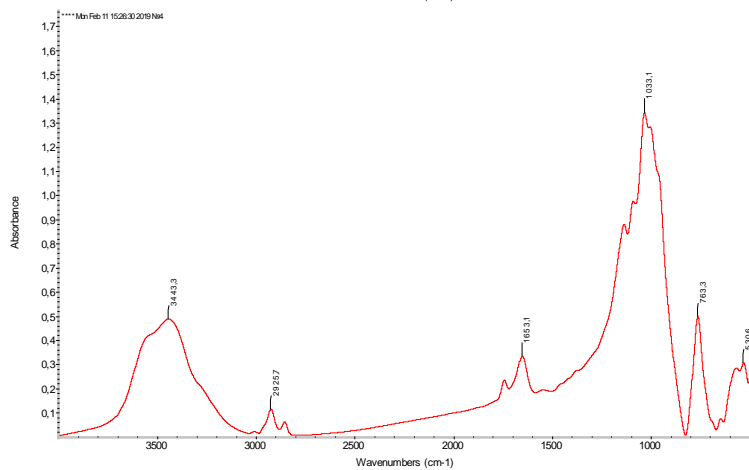
Информативным аналитическим методом для исследования строения различных веществ в органической химии является инфракрасная спектроскопия. На рисунке 1А представлен ИК-спектр исходного природного цеолита, на котором наблюдается три основных группы интенсивности полос: первая группа 3410-3638  $cm^{-1}$ , вторая 935-1194  $cm^{-1}$  и третья группа 511-868  $cm^{-1}$ . Полосы поглощения в области 3600-3100  $cm^{-1}$  относятся к слабосвязанным группам ОН воды. Также полосы 3460, 1628  $cm^{-1}$  и интенсивные полосы в районе 580-820  $cm^{-1}$  можно отнести к валентным колебаниям связи  $\nu(Al-O)$  [2].

Вторую группу в области 935-1194  $cm^{-1}$  можно рассматривать как характерные полосы поглощения  $SiO_2$ : широкая интенсивная полоса при

А



Б



В

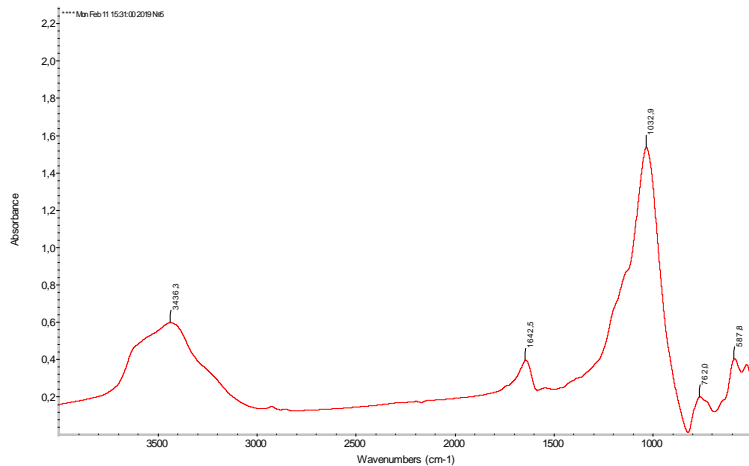


Рисунок 1 – ИК-спектры А – цеолит не обработанный, Б – цеолит, обработанный 0,5 % ПАК, В – цеолит, обработанный 1,0 % ПАК

1100  $\text{cm}^{-1}$  соответствует антисимметричным колебаниям связи  $\nu_{\text{as}}(\text{Si}-\text{O})$  в кремнекислородном тетраэдре; полоса 980  $\text{cm}^{-1}$  относится к колебаниям связи  $\nu(\text{Si}-\text{O})$  в группе  $\text{Si}-\text{OH}$ ; полоса 808  $\text{cm}^{-1}$  отвечает за симметричные колебания  $\nu_{\text{s}}(\text{Si}-\text{O})$  тетраэдра  $\text{SiO}_4$ , а полоса 470  $\text{cm}^{-1}$  относится к деформационным колебаниям связи  $\text{Si}-\text{O}$  [3].

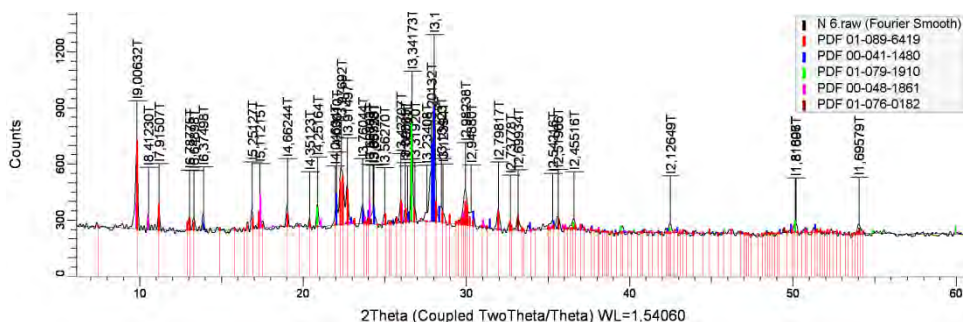
На рисунках 1Б и 1В представлены ИК-спектры приготовленных катализаторов, из которых видно, что при обработке цеолита полиакриловой кислотой происходит сглаживание и уменьшение интенсивности всех основных групп за счет нанесения ПАК на поверхность цеолита.

Сравнение рентгенограмм исходного и обработанного образцов не выявило значительных изменений в структуре природного цеолита (рисунки 2 и 3).

Исследование активности каталитической системы полимер/природный цеолит в синтезе этил-трет-бутилового эфира из изобутилена и этилового спирта проводили в сопоставимых условиях на катализаторном слое объемом 7 и 10  $\text{cm}^3$ . Изучение влияния температуры реакции на выход ЭТБЭ проводили в интервале 50-90  $^{\circ}\text{C}$  (таблица).

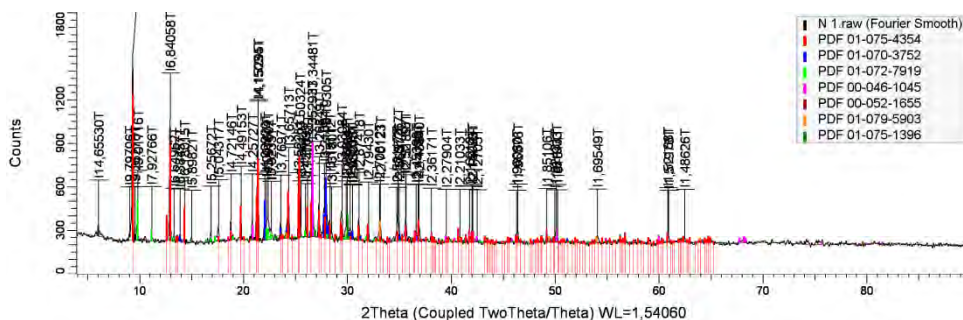
Как показали проведенные опыты, для всех изученных катализаторов, максимальный выход ЭТБЭ получен при температуре 70 $^{\circ}\text{C}$ . Каталитическая система 0,5% ПАК/природный цеолит проявила себя малоактивной, по-видимому, за счет недостаточной концентрации полимера.

Следует отметить, что увеличение катализаторного слоя с 7 до 10  $\text{cm}^3$  не дал положительного эффекта в сторону повышения выхода ЭТБЭ.



Pattern #	Compound Name	Formula	S-Q
PDF 00-041-1480	Albite, calcian, ordered	(Na, Ca) Al (Si, Al) <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	43,38%
PDF 01-076-0182	Iron Oxide Hydroxide	Fe <sub>1.833</sub> (O H) <sub>0.5</sub> O <sub>2.5</sub>	2,25%
PDF 01-089-6419	Heulandite-Na	Na <sub>1.56</sub> H <sub>2.34</sub> Al <sub>1.32</sub> (Al <sub>7.86</sub> Si <sub>28.14</sub> O <sub>72</sub> ) (H <sub>2</sub> O) <sub>28.56</sub>	35,05%
PDF 00-048-1861	Makatite, syn	Na <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>8</sub> (O H) <sub>2</sub> · 4 H <sub>2</sub> O	6,56%
PDF 01-079-1910	Quartz, syn	Si O <sub>2</sub>	12,76%

Рисунок 2 – Рентгеновский спектр поверхности не обработанного природного цеолита Шанханайского месторождения



Color	Index	Pattern #	Compound Name	Formula	S-Q
Red	1	PDF 01-075-4354	Laumontite	Ca Al <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>12</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3.02</sub>	41,47%
Blue	2	PDF 01-070-3752	Albite	(Na <sub>0.98</sub> Ca <sub>0.02</sub> ) (Al <sub>11.02</sub> Si <sub>2.98</sub> O <sub>8</sub> )	29,70%
Magenta	4	PDF 00-046-1045	Quartz, syn	Si O <sub>2</sub>	9,14%
Lime	3	PDF 01-072-7919	Clinoptilolite	Na <sub>8</sub> (Al <sub>6</sub> Si <sub>30</sub> O <sub>72</sub> ) (H <sub>2</sub> O) <sub>9.04</sub>	7,00%
Dark Orange	6	PDF 01-079-5903	Hematite (Ti-bearing)	(Fe <sub>1.831</sub> Ti <sub>0.169</sub> ) O <sub>3</sub>	6,21%
Green	7	PDF 01-075-1396	Wollastonite-2M	Ca Si O <sub>3</sub>	4,69%
DarkRed	5	PDF 00-052-1655	Aerinite	((Fe <sup>+2</sup> , Fe <sup>+3</sup> , Al) <sub>3</sub> Mg <sub>3</sub> (Ca, Na) <sub>4</sub> (Si <sub>13.5</sub> Al <sub>4.5</sub> O <sub>42</sub> ) (O H) <sub>6</sub> ) · 11.3 H <sub>2</sub> O	1,79%

Рисунок 3 – Рентгеновский спектр поверхности цеолита, обработанного 1,0 % ПАК

Основной состав продуктов синтеза этил-трет-бутилового эфира из изобутилена и этилового спирта

Катализатор	T, °C	1-Propene, 2-methyl-%	Ethyl alcohol, %	2-Propanol, 2-methyl-, %	Propane, 2-efhoxy-2- methyl-, %	1-Pentene, 2,4,4-tri methyl-, %
0,5% ПАК/ цеолит, V <sub>кат</sub> =7 см <sup>3</sup>	50					
	60					
	70	6,82	87,92	0,46	4,78	–
	80	4,62	93,49	0,53	1,33	–
	90	5,63	93,45	0,23	0,66	–
1% ПАК/цеолит V <sub>кат</sub> =7 см <sup>3</sup>	50	3,5	93,93	0,16	2,25	0,05
	60	5,66	91,73	0,2	2,40	
	70	9,32	69,85	0,83	19,74	0,24
	80	0,79	89,94	0,68	8,31	0,12
	90	0,44	92,73	0,75	6,03	–
1% ПАК/цеолит V <sub>кат</sub> =10 см <sup>3</sup>	60	11,93	85,86	0,07	1,9	
	70	6,60	90,87	0,019	2,19	
	80	4,83	93,61	–	1,55	
	90	10,16	87,13	0,07	2,53	

Таким образом, в работе рассмотрено влияние условий проведения процесса на выход ЭТБЭ. Установлено, что увеличение содержания ПАК на поверхности цеолита с 0,5 до 1,0 масс.% приводит к повышению выхода ЭТБЭ в 4 раза (с 4,78 до 19,74 %) при оптимальной температуре 70°C.

#### ЛИТЕРАТУРА

[1] Кравченко Н.А., Морковкина А.Д., Рахимова Н.А. Разработка технологии производства этил-трет-бутилового эфира на базе технологической схемы производства метил-трет-бутилового эфира // Молодой ученый. – 2017. – № 45. – С. 28-32. – URL <https://moluch.ru/archive/179/46434/> (дата обращения: 14.01.2019).

[2] Чукин Г.Д. Строение оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакций. М.: ООО “Принта”, 2010. – 288 с.

[3] Чуйко А.А., Горлов Ю.И. Химия поверхности кремнезёма: строение поверхности, активные центры, механизмы сорбции. – Киев: Наукова думка, 1992. – 248 с.

#### REFERENCES

[1] Kravchenko N.A., Morkovkina A.D., Rahimova N.A. Razrabotka tehnologii proizvodstva jetil-tret-butilovogo jefira na baze tehnologicheskoy shemy proizvodstva metil-tret-butilovogo jefira // Molodoj uchenyj. 2017. N 45. P. 28-32. URL <https://moluch.ru/archive/179/46434/> (data obrashhenija: 14.01.2019).

[2] Chukin G.D. Stroenie oksida aljuminija i katalizatorov gidroobesserivanija. Mehanizmy reakcij. M.: ООО “Printa”, 2010. 288 p.

[3] Chujko A.A., Gorlov Ju.I. Himija poverhnosti kremnezjoma: stroenie poverhnosti, aktivnye centry, mehanizmy sorbcii. Kiev: Naukova dumka, 1992. 248 p.

#### Резюме

*А. П. Серебрянская, О. К. Югай, К. А. Кадирбеков*

ПОЛИАКРИЛ ҚЫШҚЫЛЫМЕН МОДИФИЦИРЛЕНГЕН

ЦЕОЛИТТИК КАТАЛИЗАТОРЛАР: СИНТЕЗИ ЖӘНЕ

ЭТИЛ-ТРЕТ-БУТИЛ ЭФИРИН АЛУДАҒЫ КАТАЛИТИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ

Шанханай кен орнының табиғи цеолиті негізінде полиакрил қышқылымен (0,5 және 1,0%) модифицирленген катализаторлар синтезделген. Алынған катализаторлар ИҚ-спектроскопия және рентгенофазды әдістер сараптанасымен сипатталған. Процесс температурасы мен катализаторға түсірілетін ауырлықтарды өзгерте отырып этил-трет-бутил эфирін алу процесіндегі катализаторлардың каталитикалық белсенділігі берілген жағдайларда зерттелген.

**Түйін сөздер:** полиакрил қышқылы, табиғи цеолит, этил спирті, этил-трет-бутил эфирі, катализатор, спектроскопия.

#### Summary

*A. P. Serebryanskaya, O. K. Yugay, K. A. Kadirbekov*

ZEOLITE CATALYSTS MODIFIED BY POLYACRYLIC ACID:

SYNTHESIS AND CATALYTIC PROPERTIES

IN THE PRODUCING OF ETHYL-TERT-BUTYL ETHER

Catalysts based on a natural zeolite of the Shanhansky field modified with polyacrylic acid (0.5 and 1.0%) were synthesized. The resulting catalysts were characterized by an IR and X-ray phase analysis method. Under comparable conditions, the catalytic activity of the catalysts in the process of producing ethyl-tert-butyl ether was studied by varying the process temperature and the catalyst load.

**Keywords:** polyacrylic acid, natural zeolite, ethyl alcohol, ethyl tert-butyl ether, catalyst, spectroscopy.