

Л.Р.САСЫКОВА<sup>1</sup>, А.С.ЖУМАКАНОВА<sup>1</sup>, А.Т.МАСЕНОВА<sup>1</sup>,  
Ш.А.ГИЛЬМУНДИНОВ<sup>1</sup>, Д.Ш.КАСЕНОВА<sup>1</sup>, Г.Н.ШАРИФКАНОВА<sup>2</sup>,  
Р.К.ИБРАШЕВА<sup>2</sup>, К.РАХМЕТОВА, А.АДАЙ<sup>1</sup>, Т.М.БЕКИРОВА<sup>1</sup>

## РАЗРАБОТКА КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ СИНТЕЗА ПРИСАДОК

<sup>1</sup>АО «Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В.Сокольского»,

<sup>2</sup>Алматинский технологический институт

*Разработан катализитический метод синтеза дизопропилового эфира – октаноповышающего компонента присадок- изо-пропанола. Предлагаемые составы катализаторов на металлических блочных носителях позволяют получать продукт с выходом до 60-65% в мягких условиях.*

Повышение экологических требований к выбросам автомобильных двигателей и ужесточение условий эксплуатации современных двигателей внутреннего сгорания требует использования разнообразных присадок к моторному топливу. В последние годы за рубежом на рынок выпущен огромный ассортимент присадок, а также депрессоров, диспергаторов и т.д. Присадки используют в двух основных случаях:

1. При изготовлении топлив – для получения продукта, удовлетворяющего требованиям стандартов;
2. При использовании стандартных топлив – для улучшения их эксплуатационных, экологических и эргономических характеристик.

Присадка не должна ухудшать физико-химические и эксплуатационные свойства бензина и быть полностью совместимой с другими присадками. На территории СНГ к настоящему времени налажено производство альтернативных антидетонаторов и цетаноповышающих присадок в объеме, удовлетворяющем современный транспортный парк. Добавки на основе ароматических аминов являются хорошими октаноповышающими компонентами автомобильных бензинов. Однако из-за склонности к образованию смол, органических осадков и отложений в системе подачи топлива эти добавки могут быть введены в состав бензина в ограниченном количестве. В качестве октаноповышающих компонентов автомобильных бензинов также известны и широко используются оксигенаты – кислородсодержащие соединения: низкомолекулярные спирты, простые эфиры и их смеси. Наиболее эффективные кислородсодержащие добавки в «реформуированные» бензины-простые эфиры, содержащие 5-6 атомов углерода, например метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ), этил-трет-бутиловый эфир (ЭТБЭ), метил-трет-амиловый эфир (МТАЭ) и дизопропиловый эфир (ДИПЭ) (Таблица 1). Эти соединения отличают высокое октановое число (дорожное ОЧ 102 – 110), хорошая растворимость в бензине и низкая растворимость в воде (1-4 масс.%), умеренное значение температуры кипения и упругости паров, а также снижение токсичности выхлопных газов автомобилей.

Таблица 1. Свойства простых эфиров C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>

Показатель	МТБЭ	ЭТБЭ	МТАЭ	ДИПЭ
Дорожное октановое число	110	109	102	105
Плотность при 20°C, кг/м <sup>3</sup>	746	746	775	750
Содержание кислорода, % масс.	18,2	15,7	15,7	15,7
Температура кипения, °C	55	73	86	69
Упругость паров, кПа	56	28	21	35

Целью настоящего исследования являлась разработка катализитического метода синтеза октаноповышающего компонента присадок – дизопропилового эфира (ДИПЭ).

Дизопропиловый эфир (C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O) (изопропиловый эфир, 2-изопропоксипропан) (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH-O-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> — простой алифатический эфир. Это бесцветная подвижная жидкость с характерным

эфирным запахом, молекулярная масса – 102,189, температура кипения – 68,5 °C, температура плавления – (-86,2)°C, плотность при н.у. – 0,7244 г/см<sup>3</sup>, при н.у. растворяется в воде 0,94 %, смешивается с органическими растворителями, с водой образует азеотропную смесь. ДИПЭ можно получить непосредственно из пропилена и воды в присутствии серной кислоты или дегидратацией изопропилового спирта серной кислотой. ДИПЭ, обладая похожими эксплуатационными свойствами с остальными эфирами, получаемыми реакцией этерификации изоолефинов метанолом (этанолом для ЭТБЭ), выгодно отличается от других эфиров гораздо большей доступностью олеинового сырья. Ресурсы пропилена в несколько раз превышают ресурсы изобутилена и изоамиленов. Помимо олефинов каталитического крекинга, есть возможность использовать пропилен из процессов пиролиза, отходы производства ацетона и изо-пропанола. Таким образом, ДИПЭ можно получать практически на любом нефтеперерабатывающем заводе, независимо от внешних источников низших спиртов, вместо которых используется вода. ДИПЭ – перспективный заменитель МТБЭ, отличающийся от него нетоксичностью, меньшей летучестью и более низкой стоимостью производства.

Для синтеза ДИПЭ в настоящей работе были использованы катализаторы на основе металлических блочных носителей. Для приготовления металлического блочного носителя нарезалась жаростойкая фольга толщиной 50 мкм расчетной длины и ширины. Затем фольга подвергалась гофрированию. Для устранения загрязнения с поверхности холоднокатаной фольги проводилось ее обезжиривание чистым бензином, затем носитель промывался этиловым спиртом и дистиллированной водой. Для удаления оставшейся воды из каналов блока, способствующей образованию на поверхности фольги гидроксидов железа, блоки устанавливались в вертикальном положении в сушильный шкаф и просушивались в течение 2-х часов при температуре 473 К. На приготовленные блочные металлические носители с сотовой структурой каналов наносился вторичный носитель. Вторичный носитель представляет собой суспензию, в состав которой входят соли алюминия и различных металлов. Избыток суспензии из каналов удалялся центрифугированием, где происходило отделение избытка суспензии из каналов блока и ее равномерное распределение по поверхности. Сушка блоков после центрифугирования проводилась в сушильном шкафу при температуре 473-523 К в течение 1 ч. Просушенные блоки с нанесенным вторичным носителем прокаливались в электрической печи при температуре 873-923 К в течение 2-х часов. При прокалке происходило разложение солей алюминия и активных металлов и стабилизировалась структура вторичного носителя. После этого проводилось нанесение активных компонентов катализатора на металлический блок. Блоки погружали в раствор солей активного металла, слегка встряхивали от избыточного раствора между каналами блоков, затем просушивали при 423 К в течение 2-х часов в сушильном шкафу, после чего блоки прокаливались в электрической печи при температуре 873 К в течение 2-х часов. Нанесенные соли металлов разлагались с образованием оксидов металлов на поверхности блочных носителей.



Рис. 1. Металлические блочные катализаторы

По описанной выше методике были приготовлены катализаторы на основе оксида алюминия, оксида алюминия и цеолитов (или оксида кремния), промотированных оксидами металлов.

Для приготовления цеолитсодержащих каталитических композиций было проведеноdealюминирование исходных синтетических цеолитов. С целью увеличения экстракции алюминия

из цеолитов чередовали термическую и кислотную обработки. Термообработка цеолитов проводилась нагреванием образцов муфельной печи при 500-550 °С в течение 6-8 часов. Деалюминирование проводилось для изменения соотношения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  с целью стабилизации гидроксильных групп и повышения кислотности цеолитов. Выявлено, что удельная поверхность синтезированных катализаторов на основе блочных металлических носителей составляет по БЭТ 250-320 м<sup>2</sup>/г.

Реакция превращения изопропилового спирта в дипропиловый эфир (ДИПЭ) проводилась при атмосферном давлении в проточной установке на блочном металлическом катализаторе, который размещается в кварцевом реакторе. Реактор с внутренним диаметром 10 мм обогревался электрической печью. Температуру в реакторе варьировали в интервале от 200 до 400°С. Газовая смесь подавалась в реактор из баллонов при помощи кранов тонкой регулировки. Для предотвращения взрывоопасности в систему подавали инертный газ (аргон). Объем металлического блочного катализатора составлял 3 мл.

Активность катализаторов определяли по величине конверсии изо-пропанола и выхода ДИПЭ. Хроматографический анализ исходных соединений и продуктов их превращения проводился на хроматографах Кристалл 2000М и «Хром-5». Общее время анализа 15-20 мин.

Каталитические превращения изопропилового спирта исследовали на катализаторах различной кислотности. Реакцию проводили в интервале температур 150-300°С. Обнаружено, что нет необходимости увеличивать температуру реакции выше 300°С, так как селективность катализатора и выход ДИПЭ снижается за счет образования пропилена. Активность катализаторов определяли по степени превращения изо-пропанола, а селективность – по концентрации ДИПЭ в продукте. Полученные данные представлены в таблице 2 и на рисунке 2.

Видно, что с ростом кислотности носителя при превращении изо-пропанола активность катализатора заметно увеличивается, а селективность по ДИПЭ незначительно снижается.

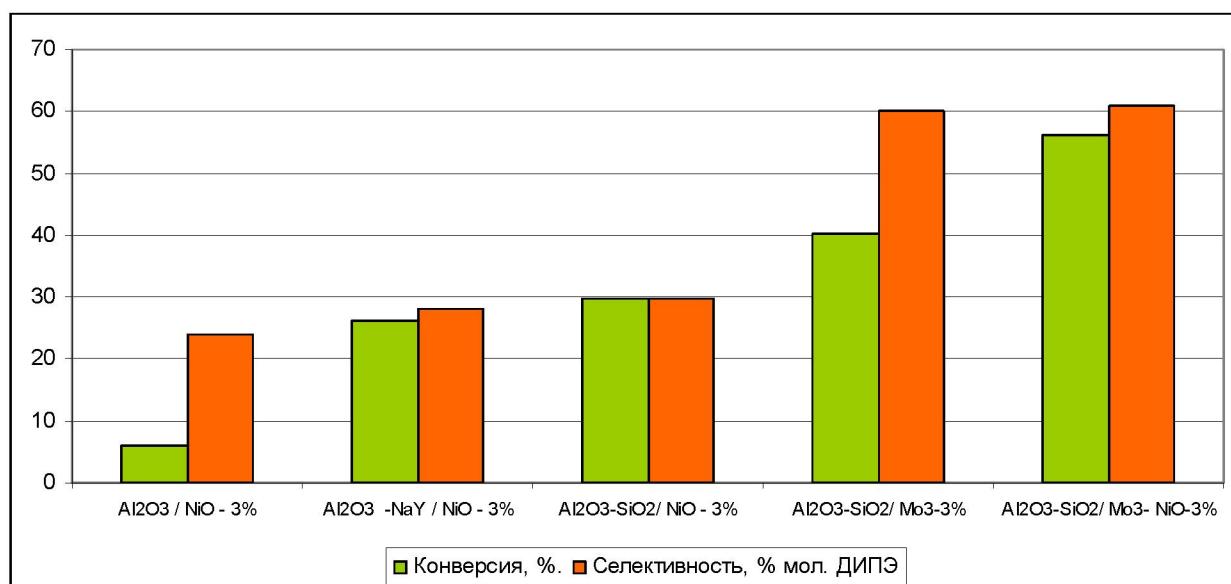


Рис. 2. Зависимость активности и селективности катализаторов от их состава

Таблица 2. Влияние состава катализатора на активность и селективность в реакции конденсации изопропанола в ДИПЭ при 200°С

Катализатор	Конверсия, %.	Селективность, % мол.
		ДИПЭ
3%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / NiO	6,2	24,0
3%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - NaY / NiO	26,3	28,2
3%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> / NiO	29,8	29,7
3%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> / Mo <sub>3</sub>	40,1	60,0
3%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> / Mo <sub>3</sub> - NiO	56,2	60,8

Обнаружено, что добавление оксида молибдена в носитель значительно повышает активность катализаторов. Оптимальный состав катализаторов для синтеза ДИПЭ в условиях эксперимента – на основе молибден- и никельсодержащих соединений. На катализаторах состава 3%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiO и 3%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NaY/NiO образуется сажа и активность катализатора снижается. Оптимальной температурой для выхода ДИПЭ 68,3% является 300°C.

Таким образом, изучена реакция превращения изо-пропанола в ДИПЭ при атмосферном давлении, разработаны и приготовлены катализаторы на металлических блочных носителях с сотовой структурой каналов, позволяющие синтезировать ДИПЭ при температуре опыта не превышающей 300°C до 60-65%.

*Сасыкова Л.Р., Жұмақанова А.С., Масенова А.Т., Гильмундинов Ш.А.,  
Қасенова Д.Ш., Шарифқанова Г.Н., Ибрашева Р.К., Раҳметова К., Адай А., Бекирова Т.М.*

#### ПРИСАДКАЛАР СИНТЕЗІНЕ АРНАЛҒАН КАТАЛИЗАТОРЛАР ЖАСАУ

Октан санын көбейтетін присадкалардың компоненттері болып табылатын – дизопропил эфирін изо-пропанолдан алудың катализдік әдісі жасалды. Металды блокты тасымалдағыштардағы катализатордың ұсынылып отырған құрамы жұмсақ жағдайда 60-65%-ға дейінгі шығыммен өнім алуға мүмкіндік береді.

*Sassykova L.R., Zhumakanova A.S., Massenova A.T., Gil'Mundinov Sh.A.,  
Kassenova D.Sh., Shariphkanova G.N., Ibrasheva R.K., Aday A., Rahmetova K., Bekirova T.M.*

#### WORKING OUT OF CATALYSTS FOR SYNTHESIS OF ADDITIVES

A catalytic method of diisopropyl aether as component of dopant for raising of octane number from iso-propanol was developed. The offered composites of catalysts on metal block carriers allow to obtain a product in soft conditions to 60-65 %.